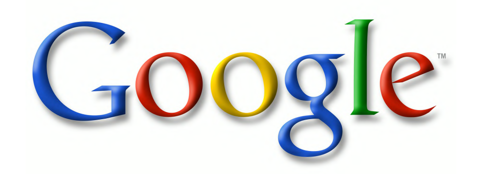
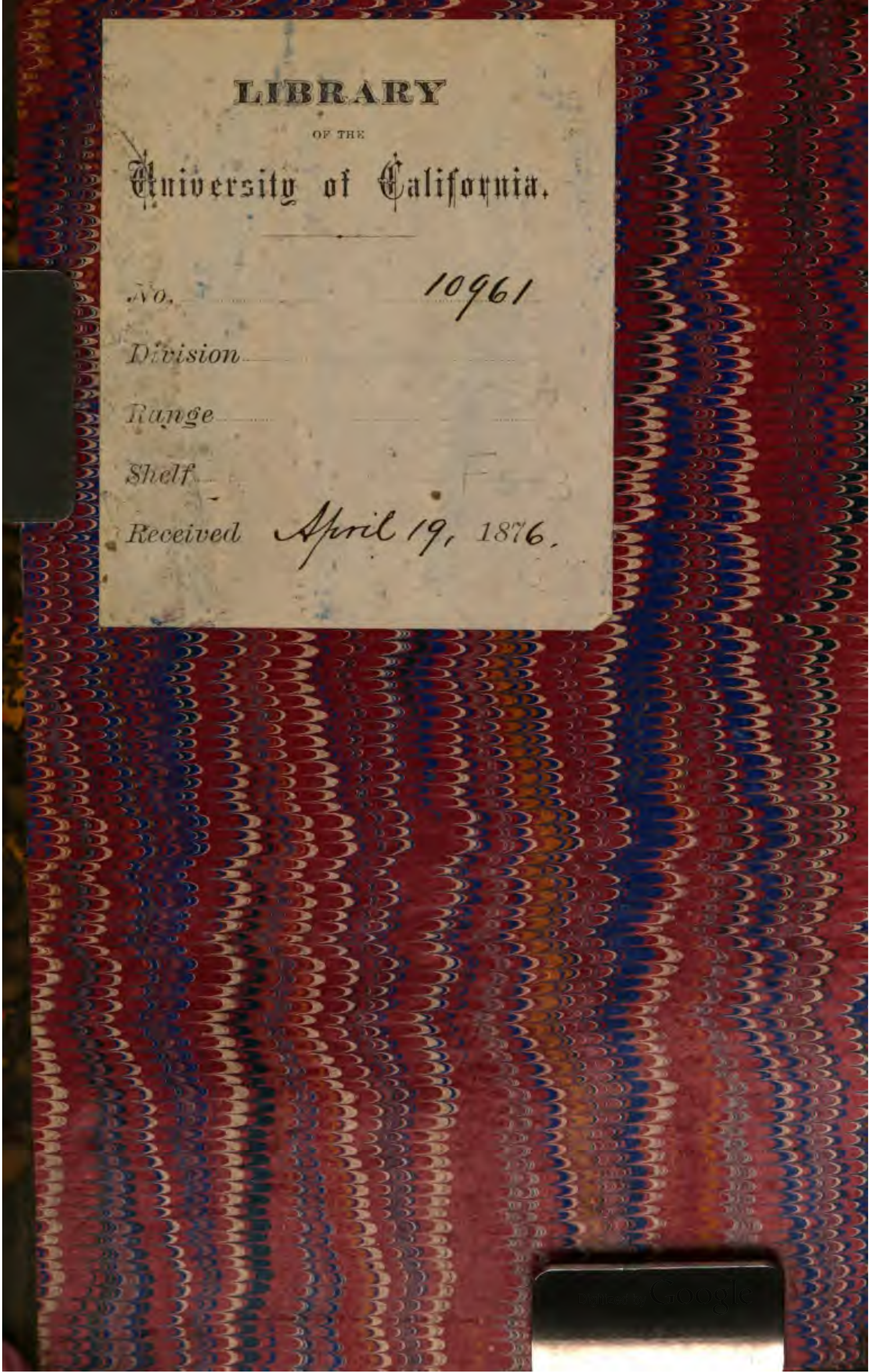



UC-NRLF
$B 26 969
YC 13754





Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit
mehren Gelehrten und Technikern
bearbeitet,
und herausgegeben
von

Dr. P. Bolley,
Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Acht Bände,
die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Zweiten Bandes zweite Gruppe:

Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.

Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1862.

Die

Fabrikation chemischer Producte

aus

thierischen Abfällen.

Auf

Grund selbständiger Erfahrungen bearbeitet

von

Dr. Hugo Fleck,

Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Akademie in Dresden.

Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1862.

Vorrede.

Die rege Theilnahme, welcher sich mein vor fünf Jahren erschienenes Schriftchen über Phosphorfabrikation zu erfreuen hatte, veranlaßt mich, der ehrenden Aufforderung des Herrn Professor Bolley, eine Monographie über die auf der Verarbeitung thierischer Abfälle basirenden Industriezweige zu verfassen, nachzukommen.

Dieselbe ist für Praktiker geschrieben und sucht Alles, was denselben bei Einrichtung und Leitung eines der besprochenen Industriezweige von Vortheil erscheinen dürfte, klar und deutlich darzustellen.

Die Theorie ist nicht bei Seite gelassen, vielmehr als leitender Gedanke und Maßstab für das Erreichte und noch zu Erreichende vorausgeschickt worden.

Beigefügte Zeichnungen sind da, wo sie nicht Vorschläge oder Patente wiedergeben, auf Grund eigner Anschauung nach bestimmtem Maß ausgeführt.

Bei der Bearbeitung des Capitels über die Fabrikation des Berliner Blaues stand mir Herr Chemiker Lichtenberger als erfahrener Rathgeber helfend zur Seite und verpflichtete mich durch seine Bereitwilligkeit zum herzlichsten Danke.

Dresden, im October 1861.

Dr. H. Fleck.

Inhalt.



Einleitung.

Die Producte der animalischen Lebensthätigkeit sind, das ist bekannt, die Endglieder aller Erzeugnisse chemischer und vitaler Kräfte. Sie sind die durch das Zusammenwirken der unorganischen und organischen Stoffe gebildeten, höchst atomisirten Verbindungen. Zu ihrer Entstehung mußten das Mineralreich und die Atmosphäre der Pflanze ihre Dienste leihen; Tausende von Pflanzenstoffen mußten zusammenwirken, um der animalischen Lebensthätigkeit zinsbar zu sein; der höchste Kraft- und Materialaufwand gestaltete die thierische Masse und bedingte ihre Existenz.

1

Daraus erkennen wir in den Producten des Thierreichs die werthvollsten Materialien, einen Reichthum an verwerthbarem Capital, dessen möglichste Ausbeutung eine Aufgabe ist, zu deren Lösung Wissenschaft und Industrie unaufhörlich zusammenwirken. Es tritt daher das richtige Verständniß der umfangreichsten Benutzung animalischer Lebensproducte in die Reihe der zahlreich aufgestellten Maßstäbe, nach denen man den Civilisationsgrad der Nation bestimmt. — Die Frage nach Bedürfniß oder Brauchbarkeit, nach Masse oder Güte kann nirgends da eine zweifelhafte sein, wo die Bevölkerung einen solchen Grad geistiger Bildung erreichte, um den Werth der thierischen Masse für das gesammte Staatswohl richtig zu erkennen; denn jedenfalls bleibt der Grundsatz ein überall gültiger, daß diejenigen Producte des Zusammenwirkens irgend welcher Kräfte der vielseitigsten Verwerthung fähig sind, zu deren Erzeugung der höchste Capital- und Kraftaufwand beansprucht wurde; und erst dann erfüllen wir die Aufgabe vollkommener Ausnutzung derselben, wenn wir sie bis zu ihrem letzten Gange, bis zu ihrer gänzlichen Zerspaltung beobachten und jeden Moment ihrer Umwandlung zu Gunsten der menschlichen Bedürfnisse ausbeuten.

Ausgestattet mit der Erkenntniß des vollen Werthes obiger Behauptung sehen wir die menschliche Kraft sich nicht nur in der richtigen Verwerthung des von der freigebigen Natur fertig Gebildeten bewähren; wir dürfen — und

das ist der goldene Faden, der unsere Zeit adelt — ihr emsiges Wirken auch da mit Freuden begrüßen, wo die organische Masse ihren Zersetzungsproceß, ihre Rückreise nach dem stillen Vaterlande der unorganischen Natur antritt. Mit prüfendem Auge und sicherer Hand führt der menschliche Geist die rückkehrende Materie durch die Werkstätten seiner Bedürfnisse, und sucht ihr den letzten Antheil verwerthbarer Masse abzugewinnen, um sie endlich völlig ausgebeutet dem unorganischen Wirkungskreise einzuverleiben.

Der wollene Lumpen durchläuft die Schmelzkessel der Blutlaugensalzfabriken und liefert das Berlinerblau und alle in der Technik und Medicin verwerthbaren Cyanverbindungen. Der thierische Knochen wird seines Leimes, seines Phosphors, seines Kalkes wegen vom Felde zurückbehalten, die Flechsen, Sehnen und Lederabfälle zur Leimgewinnung verwendet; die Abfälle der Fische zu Fischleim und Fischdünger verarbeitet.

Die Chemie der Thierabfälle ist ein Complex vielseitiger Industriezweige geworden, deren Zusammenstellung nach dem Stande der heutigen Wissenschaft dem Verfasser zu um so größerer Freude gereicht, als ihm dadurch Gelegenheit geboten wird, alles das, was bis jetzt in den chemischen Lehrbüchern nnd Journalen darüber Wissenswerthes gesammelt, oder in den einzelnen Werkstätten der Industrie nach Verhältniß der Oertlichkeit geleistet wurde, zusammenstellen zu dürfen.

Hinsichtlich ihrer Verwendung im Leben und in der Industrie lassen sich die Proteïnstoffe, mit welchem Namen man jene höchst atomisirten Verbindungen des Pflanzen- und Thierreiches bezeichnet, in zwei Gruppen theilen: in die Nahrungsmittel und die Gewerbstoffe.

Dieser Eintheilung nach schließt die erste Gruppe das Eiweiß, den Käsestoff (den Kleber, das Legumin des Pflanzenreiches) und die Fleischfaser, die letzte die Epidermis, die Haare (Wolle, Seide), die Hörner, die Hufe, die Nägel, das Schildpatt, das Fischbein ein. Die Verarbeitung der letzteren als Gewerbstoffe ist die Aufgabe der Gerberei, Wollen- und Seidenweberei, der Drechslerei und anderer mit diesen correspondirenden Industriezweige. Durch mechanische und chemische Hülfsmittel haben die Gewerbstoffe in den technischen Etablissements Umwandlungen erfahren, durch welche dieselben in ihrer chemischen Zusammensetzung nur in untergeordnetem Grade verändert wurden.

Die Gerb- und Beizmittel wirken weniger zersetzend als conservirend auf die Proteïnstoffe ein und gestatten, nach deren Abnutzung im häuslichen Leben, noch immer eine genügende und ungestörte Verwerthung ihrer Elementarbestandtheile: des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs, Schwefels und Phosphors.

In keinen anderen Gebilden der organischen oder unorganischen Natur sind diese Elemente in so locker gebundenem und leicht beweglichem Zustande vereinigt, als in den Proteïnstoffen, so daß (wie später gezeigt werden wird) schon Temperaturen, welche den Kochpunkt des Wassers um wenige Grade übersteigen, hinreichen, eine Bewegung, eine Umlagerung oder Wanderung der Elementaratome hervorzurufen, — Veränderungen, welche die Bildung einfacher chemischer Verbindungen zur Folge haben, von denen die meisten das wissenschaftliche In-

teresse schon längst geweckt haben. Wie geringe Temperaturveränderungen, so wirken schwach alkalische oder saure Lösungen theils zersetzend, theils umlegend auf die Proteïnstoffe ein und auch die Producte dieser Umwandlungen sind bis jetzt wenigstens von physiologischem Interesse geworden. Die Erscheinungen der Fäulniß, wie wir denselben hauptsächlich bei der Gruppe der Nahrungsmittel begegnen, sind in ihren ersten Ursachen noch nicht genügend studirt und jedenfalls fortlaufende Selbstzersetzungen durch den oxydirenden Impuls des Sauerstoffs hervorgerufen. Sie treten bei der Gruppe der Gewerbstoffe in den Hintergrund, indem bei diesen der ihnen zukommende geringe Wassergehalt das Eintreten des Fäulnißprocesses verzögert oder verhindert; schon das Auftreten dieser Proteïnstoffe als Hüllen der Organe setzt eine größere Unempfindlichkeit gegen die oxydirenden Einflüsse des atmosphärischen Sauerstoffes voraus; sie sind durch ihre größere Dichtheit, durch geringeren Wassergehalt von den Nahrungsmitteln unterschieden und conserviren sich in Folge dessen selbst.

Setzt man dieselben der Einwirkung des kalten Wassers aus, so werden sie durch dasselbe nicht verändert; warmes Wasser erweicht sie, ohne sie zu lösen; verdünnte Mineralsäuren entziehen ihnen die unorganischen Salzmassen; verdünnte alkalische Laugen lösen sie, zumal beim Erwärmen, auf und lassen sie als flockige, chemisch veränderte, käsestoffartige Massen bei der Neutralisation mit verdünnten Säuren wieder ausfallen; die aus der alkalischen Lösung abgeschiedenen Proteïnstoffe haben besonders an ihrem Schwefelgehalte eingebüßt, und die ursprüngliche meist dunkele Farbe verändert. In ihrer procentischen Zusammensetzung sind sie sich sehr ähnlich und enthalten im Mittel:

Kohlenstoff . .	51,0	Procent
Wasserstoff . .	6,8	»
Sauerstoff . .	23,5	»
Schwefel . . .	2,5	»
Stickstoff . . .	16,2	»

Die Haare und Borsten enthalten fette, meist gefärbte Substanzen, denen sie wahrscheinlich ihre eigenthümliche Färbung verdanken, ebenso nähern sich die Vogelfedern und das Schildpatt der Zusammensetzung der Hornsubstanz. Die Fischschuppen nähern sich in ihren Bestandtheilen den Knochen, sie enthalten 40 bis 50 Procent phosphorsauren Kalk, 3 bis 10 Procent kohlensauren Kalk, 40 bis 55 Procent organische mehr knorpelige Substanz.

Die Knochen *), welche das Skelett der Wirbelthiere bilden, bestehen aus einer organischen Substanz, dem Knorpel, und aus erdigen Substanzen, die bei den Säugethieren gegen $^2/_3$ vom Gewichte der Knochen betragen; sie sind an ihrer äußeren Oberfläche mit der Beinhaut umkleidet, welche die äußeren Blutgefäße enthält, die im Knochen verlaufen und die zur Bildung der Knochen erforderlichen Stoffe zuführen. Im Inneren sind dieselben mit der Markhaut bekleidet, die ebenfalls Blutgefäße aufnimmt.

Setzt man den Knochen längere Zeit dem Einflusse verdünnter Mineralsäuren (Salzsäure, Salpetersäure) aus, so werden seine Erdsalze aufgelöst und es

*) Regnault, Lehrbuch der Chemie.

bleibt nur der Knorpel von der Form des Knochens als elastische, weiche Masse zurück, dem durch Aether noch etwas Fett entzogen werden kann. Wird andererseits ein frischer Knochen verbrannt, so bleibt die unorganische Masse von der Form des Knochens als weiße, dichte und spröde Masse zurück. Es wird uns dadurch der Beweis geliefert, daß beide Hauptbestandtheile der Knochen, die Knorpelsubstanz und die Erdsalze, die Form derselben gleichzeitig bedingen und innig verbunden neben einander gelagert, vielleicht chemisch mit einander verbunden sind.

Zu den Knorpeln rechnet man im Allgemeinen die elastischen, fast trocknen Gewebe, die nur einige Procente an Erdsalzen enthalten und sehr verbreitet im animalischen Körper auftreten; bald dient der Knorpel, um zwei gegenüberstehende Knochenenden zusammenzuhalten, so daß sie sich gehörig gegeneinander bewegen können; bald bilden sie z. B. die Rippen, Fortsätze an den Knochenenden, welche dann die nothwendige Elasticität für die besonderen Functionen dieser Theile besitzen; bald bilden sie endlich die feste Substanz gewisser Organe, z. B. die der Nase, der Ohren, der Arterienwände 2c. Die Knorpel sind sich in ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit nicht alle gleich; einige verhalten sich wie Knochenknorpel und werden durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt; bei anderen, wie bei Nasen- und Ohrenknorpeln, erfolgt die Leimbildung entweder gar nicht oder erst nach sehr langem Kochen. Während man daher früher glaubte, daß die durch Auskochen der Häute, Knochenknorpel und reinen Knorpelsubstanz erhaltene und **Leim** genannte Substanz sich gleich sei, hat es sich herausgestellt, daß zwei verschiedene Arten von Leim: das Glutin, der Leim der Knochen und Häute, und das Chondrin, der eigentliche Knorpelleim, existiren. In ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich beide Leimsorten von den oben genannten Proteïnsubstanzen, denen sie sonst sehr ähnlich sind, durch ihren geringeren Schwefelgehalt, der im Mittel nur 0,3 Procent beträgt. — In ihrer praktischen Verwerthung sind beide Leimarten sich völlig gleich; sie kommen beide unter dem Namen Gelatine und Leim in den Handel. Im reinen Zustande sind beide farblos und durchsichtig wie die Hausenblase; die Auflösung beider Leimarten wird von Gerbsäure-, Quecksilberchlorid- und Chlorlösung gefällt; dagegen fällen Alaun-, Bleiessig- und Bleizuckerlösung, Kupfer- und Eisenvitriollösung, Höllenstein- und salpetersaure Quecksilberoxydullösung nur das Chondrin, aber nicht das Glutin aus seiner Auflösung aus. Gelbes Blutlaugensalz giebt mit beiden keinen Niederschlag, wodurch sich die Auflösungen der leimartigen Stoffe leicht von den eiweißartigen Stoffen der löslichen Proteïnstoffe unterscheiden lassen, die dadurch gefällt werden.

Die thierischen Abfälle nun schließen alle bisher genannten Gewerbstoffe und Nahrungsmittel sammt den Knochen ein, so weit dieselben einer weiteren Verwerthung zu Bekleidungs- oder Ernährungszwecken nicht mehr fähig sind. Sie sind diejenigen organischen Massen, welche man bis in die neueste Zeit an Orten, wo deren Werth nicht genügend erkannt war, dem Schutte einverleibte und sie den Feldern als Düngemittel von verhältnißmäßig geringem Düngewerthe bot.

Die Chemie der thierischen Abfälle bespricht daher die Methoden, durch

welche erstere zu Gunsten der menschlichen Interessen von dem Ackerboden zurückbehalten und zu wichtigeren, näher liegenden und einflußreicheren Zwecken, als denen der Düngung, verwendet werden können.

Je mehr die Ansicht Liebig's sich bestätigt, nach welcher das atmosphärische Ammoniak als die vorzüglichste Quelle des vegetabilischen und indirect animalischen Stickstoffs erachtet wird, desto gerechtfertigter erscheint es, die animalischen Proteïnstoffe so weit als möglich von dem Felde zurückzuhalten, desto willkommener erscheinen alle Vorschläge, durch welche deren Verwerthung und vollständige Zersetzung zu Gunsten der Industrie ermöglicht wird, da ja die endlichen Zersetzungsproducte derselben in ihrer letzten Metamorphose als Gase der Atmosphäre zurückgegeben und, von dieser aus, der Pflanze zugänglich werden.

Neben den thierischen Abfällen werden aber in Folgendem auch die stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte der Steinkohlen, soweit sie zu gleichem Zwecke wie die thierischen Abfälle verwendbar sind, besprochen werden, indem wir in ihnen, als den Nebenproducten der Leuchtgasfabrikation, die Hauptquelle der technisch verwerthbaren Ammoniakverbindungen finden.



Fabrikation des Blutlaugensalzes.

2 **Geschichte.** Die »Miscellanea Berolinensia« vom Jahre 1710 geben von der Erfindung einer für die Malerei wichtigen blauen Farbe Andeutung, welche völlig unschädlich sei, und deren Preis kaum ein Zehntheil von dem damaligen Werthe des Ultramarins betrage. Der Engländer Woodward machte 1724 in den »Philosophical Transactions« die bis dahin geheim gehaltene Erfindung bekannt, und Stahl's Schriften theilen 1731 den Namen des Erfinders mit; es war der Farbekünstler Diesbach in Berlin, welcher zur Darstellung von Florentinerlack sich eines Aetzkali bediente, über welches der bekannte Alchimist Dippel (geboren 1673 auf dem Frankenstein bei Darmstadt, gestorben als dänischer Canzleirath 1734) mehrere Male das nach ihm benannte Thieröl (ein Destillationsproduct bei der Verkohlung thierischer Stoffe) abdestillirt hatte.

Nach Anwendung dieses ätzenden Alkali erhielt Diesbach statt des erwarteten rothen einen schönen blauen Niederschlag. Da Dippel sein Thieröl aus getrocknetem Blute bereitete, so wurde das erste Berlinerblau, welchen Namen die Farbe nun erhielt, dargestellt, indem man getrocknetes Blut und Pottasche calcinirte, das geröstete Salz löste und mit Eisenvitriollösung das Berlinerblau fällte.

Nach Woodward's Mittheilung wurde ein Gemisch von Salpeter und Weinstein verpufft, das erhaltene Salz mit getrocknetem Rindsblut calcinirt, die geröstete Masse ausgelaugt und die erhaltene Flüssigkeit mit einer Lösung von Eisenvitriol und Alaun gemischt, wo, je nach dem größeren oder geringeren Gehalt der Salzlösung an Aetzkali, ein bald mehr, bald weniger an Thonerde reicher Niederschlag erfolgen mußte, der, anfangs grünlich, durch Zusatz von Salzsäure ein tiefes Blau annahm. Noch in demselben Jahre lehrte John Brown statt des Blutes Fleisch mit Aetzkali rösten, und 1725 bewies Geoffroy, daß Wolle und pulverisirtes gebranntes Hirschhorn dieselbe Wirkung hervorbringe. Peter Joseph Macquer machte es sich nun zur Aufgabe, das Berlinerblau als Druckfarbe auf Zeuge zu verwenden und stellte zuerst krystallisirtes Blutlaugensalz dar, indem er den Niederschlag von Berlinerblau in Aetzkalilauge löste und die Lösung verdampfte. Er schrieb 1749 eine Abhandlung über den neuen Farbstoff und

legte dem Blutlaugensalze den Namen phlogistisirtes Alkali bei, indem er annahm, daß der dem Eisen anhängende Stoff Phlogiston sei.

Im Jahre 1773 machte Beaumé auf den Eisengehalt dieses Salzes aufmerksam, erhielt auch auf Zusatz von Essig einen blauen Niederschlag, und Berthollet versuchte es, dasselbe zur quantitativen Bestimmung des Eisens in die chemische Analyse einzuführen.

Ein Zeitraum von 30 Jahren war erforderlich, um das Blutlaugensalz als Handelsartikel der Technik zugänglich zu machen, denn alle technischen Journale jener Zeit enthalten zwar sehr verschiedenartige Vorschriften zur Berlinerblaufabrikation, aber nie dachte man daran, es aus einer Auflösung des krystallisirten Blutlaugensalzes niederzuschlagen und daraus darzustellen.

Mit der Bereitung des Berlinerblaues ging die Salmiakfabrikation (s. Geschichte der Salmiakfabrikation) immer Hand in Hand, und so müssen wir die Salmiakfabriken Deutschlands, Englands und Frankreichs gleichzeitig als die ersten Etablissements ansehen, in welchen Berlinerblau in größerem Maßstabe dargestellt wurde. Die Einführung des Blutlaugensalzes in den Handel fällt in die Jahre 1820 bis 1826, da es vor dieser Zeit als erwiesen angesehen werden darf, daß man bei dem Rösten der thierischen Kohle mit Pottasche in großen Calciniröfen nur die directe Darstellung des Berlinerblaus im Auge hatte.

Die vom Jahre 1827 datirte Abhandlung vom Apotheker Gautier in Sorins über Blutlaugensalzfabrikation, welche im »Journal de Pharm.« veröffentlicht ist, trägt trotz der sechs Jahre vorher von Gay-Lussac und Liebig gemachten interessanten Entdeckungen über das Cyan und dessen Verbindungen nur sehr geringe Spuren von etwaigen günstigen Folgen derselben für die Praxis, denn obgleich uns Gautier über seine Resultate keine Aufklärung giebt, so läßt sich doch erwarten, daß dieselben, abgesehen von der Kostbarkeit der verwendeten Rohmaterialien, gewiß nicht die günstigsten gewesen sind.

Den in den Jahren 1836 und 1840 veröffentlichten Mittheilungen des Chemikers J. G. Gentele in Michelbach bei Hall über Fabrikation des eisenblausauren Kali entnehmen wir, daß das Verfahren Gautier's, die Schmelzung der Pottasche mit den Rohmaterialien in gußeisernen Gefäßen vorzunehmen, vielseitigen Anklang fand, wovon uns noch das Zeugniß giebt, daß auch die Engländer später, statt der Calciniröfen mit Sohle von Stein oder Eisen, sich gußeiserner Tiegel bedienten, zu deren längerer Erhaltung und Schonung John Paul Naumann in London vorschlug, die Flamme auf die im Tiegel befindliche Masse und nicht, wie früher, unter den Tiegel wirken zu lassen, und sich auf diese Erfindung im Jahre 1837 ein Patent ertheilen ließ. — In demselben Jahre wurde Henry Stephen und Ebenezar Nash in Middlesex ein Verfahren patentirt, nach welchem sie die Schmelzung in gußeisernen Tiegeln vornahmen, die bedeckt und deren Deckel mit einem Rohre versehen war, welches in einen anderen Tiegel mündete, in welchem sich schmelzendes Kali befand. Aus der Bedeckung dieses zweiten Gefäßes mündete ein Rohr in eine Aetzkalilösung, die sich in einem Bottich befand, der wohl bedeckt und mit einer Ausströmungsöffnung für brennbare Gase versehen war.

Die ganze Einrichtung basirte auf einer aus Irrthümern hervorgegangenen Oekonomie und hatte den Zweck, alle entweichenden nutzbaren Stickstoffverbindungen durch Berührung mit neuen Mengen schmelzenden und gelösten Kalis zu sammeln und zu verwerthen. Da es hauptsächlich Ammoniakgas ist, was sich beim Erhitzen thierischer Stoffe mit schmelzendem Alkali entwickelt, so kann dieses als solches von Kali, möge es nun geschmolzen oder gelöst sein, nie wieder aufgenommen werden. Zweckmäßiger erscheint daher die Einrichtung von Berry, wonach die Destillationsproducte der thierischen Stoffe durch ein Gemenge von mit essigsaurer Eisenlösung getränkten Kohlen und Pottasche in glühenden Cylindern streichen; nur lassen die nach Art der Woulff'schen Flaschen beschriebenen Apparate sowohl ein leichtes Verstopfen der in die schmelzenden Massen tauchenden Röhren und damit Hand in Hand gehende Explosionen, als auch ein schnelles Undichtwerden befürchten. Nach Jaquemins soll hierbei alles Ammoniak zur Cyanbildung verwendet werden.

Eine andere Patentertheilung gründet sich auf eine Verwendung des Waschwassers der Steinkohlengasfabriken zur Darstellung von Berlinerblau und Blutlaugensalz, die von Peter Spence erlangt wurde, jedoch in der Praxis wegen ihres bedeutenden Anspruchs auf Zeit und Arbeitslohn schwerlich praktische Anwendung gefunden haben dürfte.

Aus dieser Reihe von Vorschlägen ist nun endlich eine Methode der Blutlaugensalzfabrikation hervorgegangen, welche als ziemlich allgemein verbreitet hier näher beleuchtet werden soll.

3 **Theorie des Blutlaugensalzbildungsprocesses.** Das Blutlaugensalz enthält in 100 Gewichtstheilen:

37,03	Proc.	Kalium
13,25	»	Eisen
17,04	»	Kohle
19,89	»	Stickstoff
12,79	»	Wasser

und wird dieser Zusammensetzung zufolge angenommen als eine Verbindung von

2 At. Cyankalium + 1 At. Eisencyanür + 3 At. Wasser

$$= 2(KC_2N) + (FeC_2N) + 3(HO) = (2\,KCy + FeCy) + 3\,HO$$

oder, da in diesem Salze das Eisen durch Alkalien oder lösliche Schwefelmetalle nicht nachgewiesen werden kann, als eine Verbindung von

2 At. Kalium mit 1 At. Ferrocyan $(K_2FeCy_3) + 3\,HO = (K_2Cfy) + 3\,HO$.

Letztere von Liebig aufgestellte Formel nimmt auf Grund dieser Erscheinung in diesem Doppelsalze ein zusammengesetztes Haloïdradical $(FeCy_3)$ an, dessen Existenz darum in Zweifel gezogen werden kann, weil die Verbindungen der Cyanalkalien mit Cyankobalt, Cyannickel, Cyanzink, Cyankupfer, Cyansilber u. s. w. mit dem Blutlaugensalz dieselbe Eigenschaft theilen, indem in ihnen die enthaltenen und zu Cyandoppelsalzen gruppirten Metalle: Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, Silber, ebenfalls durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar sind, und

ohne dies die Existenz eines zweibasischen Haloïds immer in Frage gezogen werden kann, so daß es, um bei späteren Formeln Ungleichheiten zu vermeiden, vortheilhafter erscheint, das Blutlaugensalz als ein Doppelsalz aus

2 At. Cyankalium und 1 At. Eisencyanür

bestehend zu betrachten. Es löst sich in 4 Thln. kalten und 2 Thln. heißen Wassers und wird, als in Weingeist unlöslich, von diesem aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung und Gasentwickelung bei abgehaltener Luft, Cyankalium und Kohlenstoffeisen bildend und Stickstoff entwickelnd, bei Luftzutritt und Feuchtigkeit zu cyansaurem Kali und Eisenoxyd, unter Entwickelung von Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak. Mit kohlensauren fixen Alkalien schmilzt es zu Cyankalium, cyansaurem Kali, Kohle und Eisen. Mit Schwefel zusammengeschmolzen bildet sich Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen:

$$(2\,KCy + FeCy) + 4\,S = 2\,(KCy\,S_2) + (FeCy\,S_2.)$$

Schwefelcyankalium mit Eisen zusammengeschmolzen liefern Cyankalium und Schwefeleisen, aus welchen sich durch Wasser Blutlaugensalz und Schwefelkalium bilden:

$$3\,(KS + CyS) + 6\,Fe = 6\,FeS + 3\,KCy = 5\,FeS + KS + (2\,KCy + FeCy).$$

Erhitzt man stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kaliummetall, so entzieht letzteres zuerst allen Sauerstoff und bildet Kaliumoxyd; ist mehr Kalium vorhanden, so veranlaßt dieses die Vereinigung des Kohlenstoffes mit dem Stickstoff zu Cyan; bei höherer Temperatur geht, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas, auch das gebildete Kaliumoxyd in Cyankalium über. Ebenso bildet sich Cyankalium beim Zusammenschmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit ätzenden und kohlensauren Alkalien, wobei sich zuerst ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali und hierauf durch die reducirende Wirkung der überschüssigen Kohle auf letzteres Salz nur Cyankalium bildet; gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und Kohlenwasserstoffgas; bei Luftzutritt wird während dieses Umsetzungsprocesses nach und nach alles Cyankalium in cyansaures Kali umgesetzt:

$$KCy + 2\,O = (KO\,.\,CyO).$$

Letzteres Salz zerlegt sich bei Anwesenheit von Wasserdampf oder feuchter Luft in kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak:

$$(KO\,.\,C_2NO) + 4\,HO = (KO\,.\,CO_2) + (NH_4O\,.\,CO_2).$$

Schwefelsaures Kali und Cyankalium geben beim Schmelzen Schwefelkalium und cyansaures Kali:

$$(KO\,.\,SO_3) + 2\,KCy = KS + 2\,(KO\,.\,CyO)$$ (Knapp).

Eine Auflösung von Schwefelkalium und Berlinerblau setzt sich um in Schwefeleisen und Blutlaugensalz:

$$6\,KS + (3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3) = 3\,(2\,KCy + FeCy) + 2\,(Fe_2S_3).$$

Ist das Schwefelkalium ein Polysulfuret, so wird gleichzeitig Schwefel abgeschieden. Schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali wirken in wässeriger Lösung auf Berlinerblau nicht ein. Cyankaliumlösung und Schwefeleisen setzen sich beim Erwärmen um in Schwefelkalium und Blutlaugensalz:

$$3\,KCy + FeS = KS + (2\,KCy + FeCy).$$

Eine kochende Lösung von Cyankalium löst metallisches Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf, wobei sich Cyaneisenkalium und Kali bildet:

$$3\,KCy + Fe + 2\,HO = (KO\,.\,HO) + (2\,KCy + FeCy) + H;$$

hat die Luft dabei Zutritt, so wird das Wasser nicht zerlegt; setzt man, statt metallischen Eisens, Eisenoxydulhydrat zu, so liefert dieses den Sauerstoff zur Oxydation des Kaliums; nimmt man endlich Eisenoxydulsalze, so nimmt das gebildete Kaliumoxyd die Säure des Eisensalzes auf:

$$3\,KCy + (FeO\,.\,SO_3) = (KO\,.\,SO_3) + (2\,KCy + FeCy).$$

4 **Rohmaterialien.** Nach Vorausschickung dieser, den Blutlaugensalzbildungsproceß erläuternden, Angaben gebührt den Rohmaterialien eine ausführlichere Beleuchtung, als gerade bei diesem Fabrikationszweige die geschickte Wahl derselben besondere Berücksichtigung verdient.

Die Pottasche. Das Kalium wird in der Form von Pottasche, unreinem kohlensauren Kali, geboten, welche je nach den Quellen, aus welchen der Fabrikant sie zu beziehen genöthigt ist, mit Verunreinigungen verschiedener Art behaftet ist. Die auf diesen Fabrikationszweig vorzüglich influirenden Beimengungen sind schwefelsaures Kali und Kieselerde, und besonders ist es die Pfälzer Pottasche, welche von ersterem Salze oft mehr als 20 Proc. bei sich führt. Unter solchen Umständen ist es nothwendig, und nur zu bald wird der Fabrikant von dem Nutzen dieser anfangs unvortheilhaft scheinenden Operation überzeugt werden, daß eine solche an schwefelsaurem Kali reiche Pottasche mit wenig Wasser in einer eisernen Schale über dem Feuer behandelt, durch Ausschöpfen mit einem Seiher von den sich abscheidenden krystallinischen Salzmassen befreit und dann wieder die Lösung zur Trockne verdampft werde. 1338 Gewichtstheile feuchte Pfälzer Pottasche geben auf diese Weise 866 Gewichtstheile trockne, graue Pottasche und gegen 200 Gewichtstheile reines schwefelsaures Kali, welches dadurch rein erhalten wurde, daß man das ausgeschöpfte Salz nochmals in viel Wasser löste, die Lösung behufs der Entfärbung mit thierischer Kohle kochte, sobald die Lauge 15° B. zeigte, schnell durch einen leinenen Spitzbeutel seihte und dann in reinen hölzernen Gefäßen krystallisiren ließ. 50 Kilogramm dieses Salzes werden im Handel mit 12 Fl. rhein. bezahlt, ein Preis, der, obgleich mit dem der Pottasche correspondirend, doch durch den Nutzen, den die Entfernung dieses Salzes für die Blutlaugensalzfabrikation gewährt, nicht zu gering anzuschlagen ist. Durch diese Behandlung der Pottasche wird zugleich alle darin enthaltene Kieselerde ausgeschieden, so daß nur noch die den thierischen Stoffen anhängende es sein kann, welche bewirkt, daß das durch das Eindampfen der Schmelzmutterlauge erhaltene

Salz, sowie die unlöslichen Schmelzrückstände mit der Länge der Zeit einen so bedeutenden Gehalt kieselsauren Kalis mit sich führen, daß dieser störend auf die zu erwartende Ausbeute an Blutlaugensalz einwirken kann.

Das Eisen. Das Eisen wird in Form von Nägeln oder Drehspähnen der schmelzenden Pottasche zugesetzt und es nicht, wie früher, dem Cyankalium oder Schwefelkalium überlassen, ersteres der Masse des glühenden Schmelzkessels zu entnehmen. Es ist nicht schwer, die Menge des Eisens festzustellen, welche man zu der Schmelzoperation verwenden muß, sobald man die Menge des zu erzielenden Blutlaugensalzes und den Gehalt der Pottasche an schwefelsaurem Kali und des in der Mutterlauge enthaltenen Schwefelkaliums kennt. Liebig hat nämlich bewiesen, daß das durch die Kohle reducirte schwefelsaure Kali als Zweifach-Schwefelkalium mit einem Atom Eisen eine leicht schmelzbare Verbindung giebt, die sich jedesmal bildet, sobald ein Gemisch von roher schmelzender Pottasche und Kohle mit Eisen in Berührung kommt. Da es nun nicht möglich ist, der Entstehung dieser Verbindung vorzubeugen, so muß, um ein schnelles Untauglichwerden der Schmelzkessel zu verhindern, eine dem Schwefelkalium entsprechende Menge fein vertheiltes Eisen zugesetzt werden. — Gentele schlägt vor, zu einem Gemisch von 75 Pfund Pottasche und 65 Pfund thierischer Kohle 2 Pfund Eisen zuzusetzen; es ergiebt sich indeß aus seinen Resultaten, daß das erhaltene Blutlaugensalz allein schon 2,4 Pfund Eisen beanspruchte, mithin, abgesehen von dem durch das sich bildende Schwefelkalium absorbirten Metall, wenigstens 0,4 Pfund Eisen pro Operation zum Behufe der Blutlaugensalzbildung dem Kessel entzogen werden mußte.

In einer Blutlaugensalzfabrik Süddeutschlands hält ein Schmelzkessel, ohne Eisenzusatz zu den Schmelzungen, kaum mehr als 100 Operationen aus. Nach Zusatz von 8 Pfund Eisen (in Form von Nägeln und Drehspähnen) pro Operation hatte ein Schmelzkessel nach 279 Schmelzungen 670 Pfund an Gewicht verloren. d. i. pro Operation 2,4 Pfund; später war ein Schmelzkessel bei gleichem Zusatz von Eisen nach 343 Operationen um 481 Pfund, pro Schmelzung also um 1,4 Pfund, leichter geworden; hierauf ergab sich, daß bei fortgesetztem Zusatz von 8 Pfund Eisen ein dritter Kessel nach 405 Schmelzungen 467 Pfund, pro Operation also 1,15 Pfund, verloren hatte. Dennoch war das Resultat an reinem Blutlaugensalz so gering, daß zur Bildung desselben pro Operation kaum 1,3 Pfund Eisen nöthig gewesen wäre. Alles übrige Eisen mußte also dazu dienen, das in bedeutender Menge vorhandene Schwefelkalium zu binden, woraus von Neuem einleuchtet, wie wichtig die Entfernung des schwefelsauren Kalis aus der Pottasche ist. Liebig macht deshalb auf den Zusatz von Eisen aufmerksam; er weist auf alle Nachtheile hin, welche ersprießen, sobald der Techniker dieses so billige Rohmaterial schont, und dennoch scheint dieser wohlgemeinte Rath noch in den wenigsten Fabriken wahrhaft erkannt und verstanden worden zu sein. Es darf ohnedies, selbst unter der Voraussetzung der vorzüglichen Reinheit der Pottasche, der Schwefelgehalt der thierischen Rohstoffe nicht unberücksichtigt bleiben, durch welchen die Bildung von Schwefelkalium allein schon genügend bedingt ist. Zur Entfernung des Schwefels aus der Schmelzmasse empfiehlt Nöllner den

Zusatz einer Hand voll Kreide pro Schmelze, welche, unter Bildung basischen Schwefelcalciums, die Cyankaliumbildung wesentlich befördernd und eine Mehrausbeute von 25 bis 60 Procent an Blutlaugensalz bedingend wirken soll.

Die thierischen Rohstoffe. Die concreten thierischen Rohstoffe bieten, bei dem geringsten Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, die zur Cyanbildung nöthige Menge Stickstoff und Kohlenstoff, und enthalten von letzterem Elemente gleichzeitig so viel, daß durch denselben die Reduction des kohlensauren Kalis der Pottasche zu Kohlenoxydgas und Kalium vermittelt wird. Man verwendet in den Fabriken wollene Stoffe (Lumpen), Lederabfälle, altes Schuhzeug (Schlappen), Horndrehspähne, Hufe und Flechsen von Pferden und Rindern. — Es ist eine bekannte Thatsache, daß beim Glühen derselben mit ätzenden Alkalien Ammoniak entwickelt wird, ebenso, wie sich solches bei deren Verkohlung in geschlossenen eisernen Gefäßen neben zahlreichen Theerproducten bildet, wo es, größtentheils an Kohlensäure gebunden, aufgefangen und theils durch nochmalige vorsichtige Sublimation gereinigt als weißes Hirschhornsalz in den Handel gebracht, theils zur Darstellung von Salmiak verwendet wird (siehe unten).

Nach Payen und Boussingault beträgt der Stickstoffgehalt

der Hornspähne im frischen ungetrockneten Zustande . .	14,36	Proc.
der wollenen Lumpen in demselben Zustande	15,99	»
der Lederabfälle in demselben Zustande.	9,31	»
des Muskelfleisches, an der Luft getrocknet	13,37	»

Daraus ergiebt sich ein Stickstoffgehalt von 13,25 Proc. im Mittel; da indeß durch Aufspeicherung und Transport eine Verunreinigung dieser Stoffe nicht vermieden werden kann, so möchte es vorzüglicher erscheinen, den Gehalt derselben auf 12 Proc. im Mittel für spätere Berechnungen festzustellen.

Nach Karmrodt's Untersuchungen enthalten:

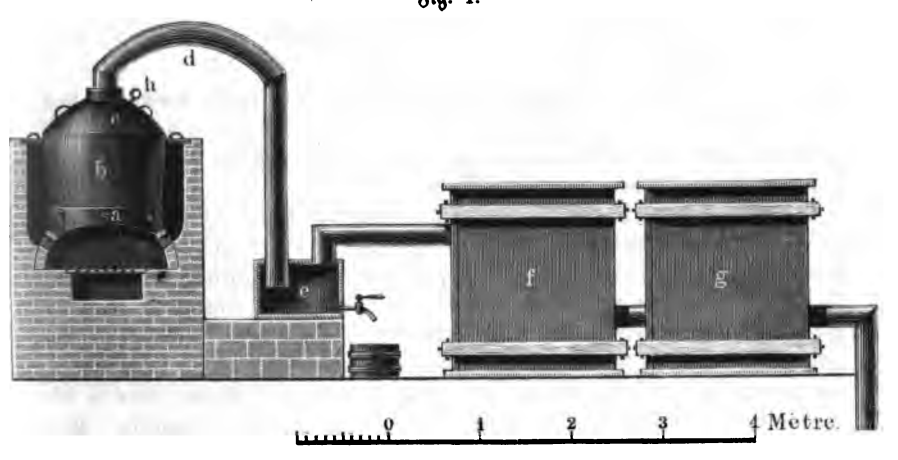
	Horn	Lumpen	Schweinshaare	Kalbshaare	Leder
Organische Masse	83,00	74,45	84,25	76,98	88,56
Stickstoff	16,00	16,00	10,00	16,00	5,00
Lösliche Alkalien	0,20	1,80	0,69	1,85	1,77
Metalloxyde und Phosphorsäure	0,53	3,96	2,00	4,09	3,63
Kieselerde.	0,27	3,79	3,06	1,09	1,04.

Diesen Resultaten zufolge nimmt derselbe den Stickstoffgehalt der Rohstoffe (jedenfalls zu hoch) zu 16 Proc. an, und bringt solchen bei später zu erwähnenden Calculationen in Rechnung.

Die Verkohlung der Rohstoffe. Die Verkohlung der thierischen Stoffe wird in großen gußeisernen Kesseln vorgenommen, welche so eingerichtet sind, daß ihr nach innen etwas eingebogener Boden (Fig. 1 *a*) von dem oberen Theile, dem Kesselsarge *b*, getrennt werden kann, indem durch die starke und

häufige Erhitzung eine schnelle Oxydation des dem Feuer besonders ausgesetzten Bodens herbeigeführt und ein öfteres Wechseln desselben erfordert wird. Er ist durch Schrauben an den Sarg befestigt, welcher etwa 5 Centimeter

Fig. 1.



hoch von ersterem umschlossen wird. Der ganze Kessel besitzt 1,3 Meter oberen und 1,15 Meter unteren Durchmesser und 0,9 Meter Höhe. Er wird in eine oberhalb mit starkem Eisenblech belegte Feueröffnung, Brille, eingelassen, aus welcher er, sobald es nöthig, mittelst eines seitlich angebrachten Krahnes wieder gehoben werden kann. Durch ein mit Zügen durchbrochenes kleines Gewölbe ist er 42 Centimeter vom Rost entfernt gestützt. Der auf ihn gehörende gußeiserne Deckel *c* ist oberhalb mit einer Oeffnung zur Aufnahme eines halbkreisförmig gebogenen Blechrohres *d* versehen, und wird mit dem Kesselsarge *b* mittelst Lehm verkittet. Das Rohr *d* führt in den Deckel eines 6 Decimeter hohen und 8,5 Decimeter im Durchmesser haltenden gußeisernen Vorstellgefäßes *e*, welches unterhalb mit einem Zapfen versehen und zur Aufnahme der bei der Verkohlung der Rohstoffe sich entwickelnden ammoniakalischen Flüssigkeit, die immer 13 bis 15° B., wiegt, bestimmt ist. Von dem Deckel dieses Gefäßes führt ein zweites Blechrohr in eine aus Sandsteinplatten von 6 Centimeter Dicke zusammengesetzte Kammer *f*, welche durch ein Eisenrohr mit *g*, einer zweiten gleichgroßen Kammer, in Verbindung steht. Jede derselben ist 1,7 Meter lang und breit und 2 Meter hoch und die Platten sind unter sich durch einen Oelkitt verstrichen und mittelst starker Pfosten von Hartholz zusammengehalten. In beiden Behältern lagert sich das kohlensaure Ammoniak ab, welches sich bei der Verkohlung der Thierstoffe bildet, und wird durch Aufbrechen der obern Platte und Losschlagen mittelst eines Meißels von den Wänden der Kammern entfernt.

Zu jeder Kesselfüllung werden 250 bis 300 Kilogrm. Rohstoffe verwendet und zwar so, daß z. B. bei einer Füllung aus:

150 Kilogrm. Hornspähnen 100 » Schlappen	108 Kilogrm. Kohle und 62 Kilogrm. ammoniakalische Flüssigkeit,

175	Kilogrm.	Hornspähnen	112 Kilogrm. Kohle und 66 Kilogrm. ammoniakalische Flüssigkeit,
25	»	wollenen Lumpen	
100	»	Schlappen	
145	Kilogrm.	Hornspähnen	104 Kilogrm. Kohle
40	»	Flechsen	
90	»	Schlappen	

resultirten. Von allen Rohstoffen liefern Hornspähne das reinste Ammoniak und die reinste Kohle. Die Schlappen enthalten viel Verunreinigungen an Sand und eisernen Nägeln, bei der Verwendung wollener Lumpen muß für Abwesenheit von leinenen möglichst Sorge getragen werden.

Behufs seiner Füllung wird der Kessel durch den Krahn seines Deckels entledigt und mit den Rohstoffen gefüllt, hierauf letzterer und nach diesem das Rohr, welches aus zwei Stücken bestehen kann, mittelst Lehm aufgekittet und nun alle Fugen des ganzen Apparates mit demselben Kitte sorgfältig verstrichen. Man beginnt mit einem langsamen Feuer und erhöht dasselbe bis der Kesselboden dunkelroth glüht. Die Verkohlung obiger Menge Rohstoffe währt 12 bis 16 Stunden, und deren Beendigung wird daran erkannt, daß sich nach Oeffnung eines in den Kesseldeckel eingesenkten eisernen Bolzens *h* keine Dämpfe mehr entwickeln. Man entfernt dann das Feuer und läßt den Kessel noch 8 bis 12 Stunden in der Feuerung stehen; nach dieser Zeit hebt man ihn mittelst des Krahnes heraus und läßt ihn außerhalb derselben vollends erkalten. Wendet man diese Vorsichtsmaßregel der vollständigen Erkaltung nicht an, so geschieht es sehr häufig, daß, wenn von dem noch heißen Kessel das Rohr abgehoben wird, die in demselben befindliche Kohle theilweise verbrennt und dadurch selbstverständlich bedeutende Verluste erwachsen.

Die Anwendung dieser Verkohlungsapparate gestattet eine gleichmäßigere, langsamere Verkohlung als die eisernen Retorten, welche bei geringerem Rauminhalte einen größeren Brennmaterialaufwand beanspruchen und keine so vorsichtige und gleichmäßige Verkohlung gestatten.

Ausbeute des Verkohlungsprocesses. — Zu 91 Verkohlungen wurden (während sechsmonatligen Betriebes)

16567,8	Kilogr.	Hornspähne,
3907,2	»	Hufe,
6512,2	»	Schlappen und Lederabfälle,
771,5	»	wollene Lumpen,
4335,6	»	Flechsen,
32094,3	Kilogr.	Rohstoffe

verwendet, welche

9782,8	Kilogr.	thierische Kohle,
1240,3	»	rohes kohlensaures Ammoniak,
386,3	»	mit Hirschhornöl getränktes in dem Gefäße *e* abgeschiedenes Ammoniak,
5107,5	»	ammoniakalische Flüssigkeit von 13 bis 15° B.

lieferten.

Nach Dumas lieferten 250 Kilogramm Horn 75 Kilogr. Kohle, 125 Kilogr. Auflösung des kohlensauren Ammoniaks von 12 bis 15° B. und 40 Kilogr. Theeröl.

Die Resultate in Betreff der erhaltenen thierischen Kohle differiren sehr wenig, indem sich der Ertrag derselben zu den verwendeten Rohmaterialien

im ersten Falle = 30,4 : 100

im andern Falle = 30,0 : 100

herausstellt.

Stickstoffgehalt der thierischen Kohle. — Mit der Erhöhung der Verkohlungstemperatur vermindert sich die Ausbeute an Kohle und mit dieser gleichzeitig der Stickstoffgehalt der letzteren, so daß z. B.

Hornspähne . . .	21,3	Procent,
Schafwolle . . .	31,5	»
Rindsleder . . .	25,8	»

einer koaksartigen dichten Kohle lieferten, als ich diese Stoffe in verschlossenen Tiegeln einer starken Rothglühhitze aussetzte, und deren Stickstoffgehalt

bei der Hornkohle .	3,1	Procent,
» » Wollkohle .	2,9	»
» » Lederkohle .	2,5	»

betrug. Gentele erklärt den geringen Stickstoffgehalt der zu stark geglühten Thierkohle so: daß sich, durch die am glühenden Kesselboden befindliche glühende Kohle, die von den in der Mitte liegenden, langsam verkohlenden Substanzen entweichenden Dämpfe in Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Ammoniak umsetzen, und so ein bedeutender Verlust an Kohle und Stickstoff herbeigeführt werde.

Nach Dumas lieferte eine Blutlaugensalz-Schmelzoperation mit 40 Kilogr. Pottasche und 30 Kilogr. Hornkohle 7,02 Kilogr. reines Blutlaugensalz, woraus sich der Stickstoffgehalt der Kohle auf 4,63 Procent berechnet. Nach Gentele wurden aus Schmelzoperationen von 75 Pfund Pottasche und 65 Pfund thierischer Kohle 18 bis 22 Pfund reines Blutlaugensalz erhalten; nach diesen Resultaten ergiebt sich der Stickstoffgehalt der Kohle zu 5,5 bis 6,7 Procent.

Ist es nun überhaupt nothwendig, daß die organischen Substanzen in verkohltem Zustande zur Blutlaugensalzfabrikation verwendet werden, so wird es jederzeit die Aufgabe des Fabrikanten sein müssen, eine möglichst stickstoffreiche Kohle darzustellen, das heißt, die Verkohlung recht vorsichtig und langsam zu betreiben. Es resultiren daraus zwei Vortheile, indem erstens damit eine Ersparniß an Feuermaterial und zweitens eine Schonung der durch directes Feuer sehr schnell zerstörbaren Verkohlungsapparate erzielt wird.

Für spätere Berechnungen erscheint es nothwendig, schon jetzt eine Zahl festzustellen, welche im Mittel den Stickstoffgehalt der thierischen Kohle andeutet; aus den durch Dumas' und Gentele's Resultaten berechneten Zahlen 4,65 Proc., 5,5 Proc. und 6,7 Proc. ergiebt sich im Mittel 5,67 Procent, welche Zahl als constant angenommen werden soll. Indem sich der Stickstoffgehalt der Rohwaaren zu 12 Procent herausstellte, ergiebt sich nun, daß bei der Verkohlung 10,3 Procent Stickstoff größtentheils als kohlensaures Ammoniak entweichen, so daß in

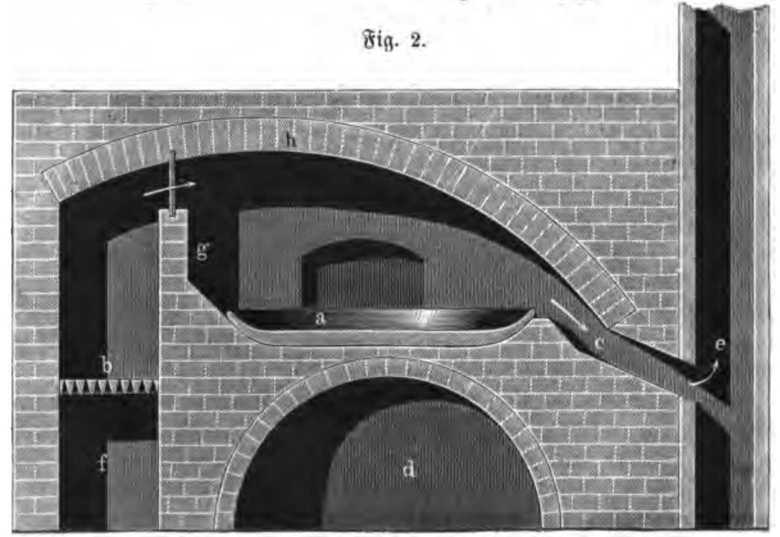
den Rohwaaren nur 1,7 Procent verwerthbarer Stickstoff verbleiben, welche, in Kilogramm ausgedrückt, nicht mehr als 9 Kilogramm Blutlaugensalz liefern können. Da das kohlensaure Ammoniak im Preise dem Blutlaugensalze um Vieles nachsteht, da sich ferner durch seine Verarbeitung zu Salmiak die Fabrikationskosten noch um ein Bedeutendes steigern, so ist nur zu leicht ersichtlich, welche Nachtheile dem Fabrikanten durch die Verkohlung erwachsen.

Es ist daher das Augenmerk der neueren Praktiker hauptsächlich auf eine geeignete Verwerthung dieser gasförmigen Verkohlungsproducte zur Blutlaugensalzfabrikation gerichtet gewesen, und auf dieses Princip gestützt das ganze Fabrikationsverfahren umzuwandeln versucht worden. Bevor ich dieses in das Bereich der Betrachtung ziehe, möge der bisher verfolgte Weg der Blutlaugensalzfabrikation einer gründlichen Besprechung unterworfen werden.

5 **Der Schmelzprocess.** — Je nachdem man die Rohstoffe in von der Wärmequelle abgeschlossenen Gefäßen oder unter dem directen Einflusse der reducirenden Flamme ihrer gegenseitigen Einwirkung unterwirft, findet der Schmelzproceß in der Construction nach völlig verschiedenen Apparaten und unter gleichfalls verschiedenen Umständen statt. Und obgleich letzteres Verfahren das neuere ist, so leuchtet doch aus den verschiedenen Vorschlägen zur Verbesserung der Blutlaugensalzfabrikation der unzweideutige Vorzug hervor, der dem ersteren dem Principe nach gebührt. Aus diesem Grunde schicke ich das Schmelzverfahren unter directem Flammenzutritt voraus.

Der Schmelzprocess in Flammöfen. Auf der Sohle eines Flammeofns ist der umgekehrte Boden eines Verkohlungskessels (Fig. 1 *a*) oder eine sehr

Fig. 2.



massive, gußeiserne, 0,1 Meter dicke, 1,8 Meter lange, 1 Meter breite Schale (Fig. 2 *a*) mit einem etwa 0,1 Meter hohen Rande aufgestellt, über welche aus der durch eine Feuerbrücke *g* getrennten Schachtfeuerung *b* die luftfreie Flamme in horizontaler Richtung nach dem etwas tiefer liegenden, mit dem Schornstein *e* communicirenden Fuchs *c* streicht. Das Gewölbe ist am vordern Theile 1 Meter hoch und reicht nach hinten zu bis an die Horizontale der Ofensohle herab, durch welche Vorrichtung die Flamme gezwungen ist, die ganze Länge der Schale zu bestreichen. Die Thür dieses Gewölbes kann beliebig mit einer gußeisernen Platte durch Kette und Hebel verschlossen werden, wobei nur eine so große Fuge bleibt, daß gerade der Griff einer eisernen Stange, Fig. 3, zum Umrühren des auf dem Boden liegenden Gemenges von Pottasche und Thierkohle hindurchgeht.

Fig. 3.



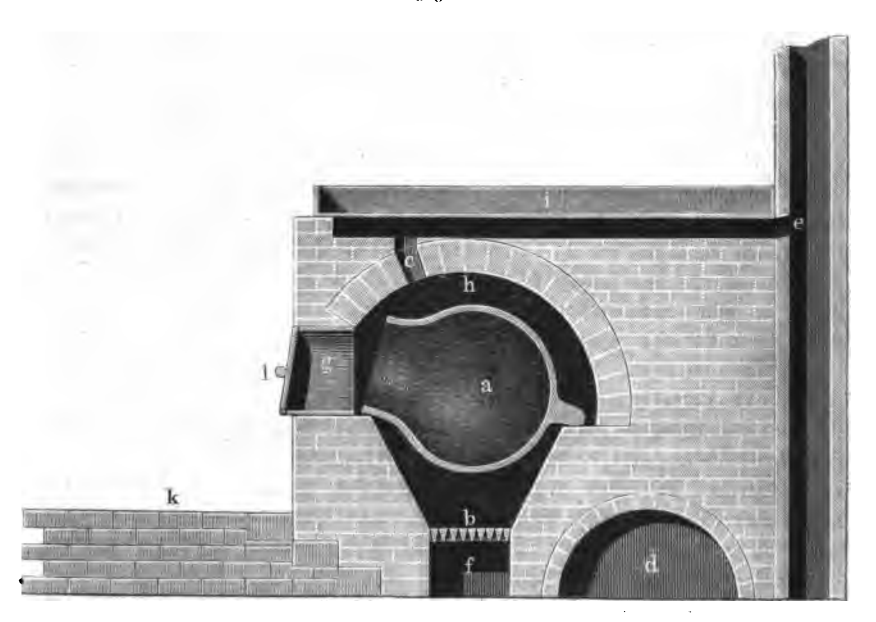
Hat man so lange geheizt, daß die Schale glüht, so schließt man den Fuchs *g* mittelst des angedeuteten Schiebers *i*, sowie den Aschenfall *f*. Ein Arbeiter wirft eine Schaufel voll von dem Gemenge von Kohle und Pottasche auf die Sohle und verschließt schnell die Oeffnung, um einen Verlust an Material zu vermeiden, der durch die Einwirkung eines Luftstromes auf das Pulver entstehen würde und nach den Angaben Gentele's bis zu 10 Procent der Schmelzpost steigen kann. Nach einigen Augenblicken, wenn das Ganze geschmolzen ist, öffnet der Arbeiter die Thür wieder, in welchem Moment eine starke Flamme mit Knall emporschlägt. Ist das Innere beleuchtet, so sieht man aus der schmelzenden und glühenden Masse Gase emporsteigen, die sich zu Flämmchen entzünden, bei welchem Zeitpunkte man neue Portionen einträgt. Diese Arbeit wird ohne Unterbrechung vorgenommen. Man macht in 24 Stunden vier Operationen, jede von 100 Kilogr. Pottasche und 75 Kilogr. Kohle, woraus man 100 bis 120 Kilogr. Schmelze erhält, die ungefähr 15 Procent raffinirtes Blutlaugensalz geben kann. Sind bei Einrichtung des Ofens die Raumverhältnisse des Schachtes, des Gewölbes und des Fuchses so eingehalten, wie die Fig. 2 zeigt, so ist zuvörderst die Wirksamkeit einer möglichst reducirenden Flamme bedingt. Als Brennmaterial lassen sich Gemische von Steinkohlen und Koaks mit großem Vortheil verwenden.

Außer der durch obige Einrichtung wohl völlig beseitigten oxydirenden Wirkung der durch den Zug hervorgerufenen schädlichen Luftströmungen sind auf die Ausbeute in diesen offenen Schmelzschalen die durch das Brennmaterial und den Verbrennungsproceß gebildeten Wasserdämpfe von störendem Einfluß, wie dies auch die von Dr. Karmrodt angestellten Versuche bestätigen, nach welchen Wasserdämpfe, über glühendes Cyankalium geleitet, dasselbe unter Entwickelung großer Mengen von Ammoniak völlig zersetzen. Man hat daher in neuerer Zeit die Oefen dahin abgeändert, daß man den Zug zuerst unter der Schmelzschale hin und dann wieder über sie zurückführt. Ein Fuchs mit Register macht es aber möglich, die Flamme, nachdem sie unter dem Schmelzboden hingegangen ist, auch direct in die Esse zu führen. Ist nach dieser Construction auch einer grö-

deren Vollständigkeit in Bezug auf Ausnutzung der Wärme, also einer Ersparniß an Brennmaterial, Genüge geleistet, so sind damit die schädlichen Wasserdämpfe nicht beseitigt; die Einrichtung selbst ist complicirt genug, um bei vorkommenden Umbauten kostspielig zu erscheinen und setzt einen Zug voraus, der nur zu leicht oxydirend, daher störend auf den ganzen Proceß wirken kann.

Schmelzprocess in Birnen. — Nach der ältesten, aber noch immer vielfach gebräuchlichen Methode wirft man die Pottasche mit der erforderlichen Menge Mutterlaugensalz und Eisen in rothglühende, gußeiserne Gefäße *a*, Fig. 4, welche birnförmig und so eingemauert sind, daß der hintere sich verengende Theil mit der Spitze nach unten etwas geneigt ist, wodurch die vordere 4,5 Decimeter im Durchmesser haltende Oeffnung schief gegen das vordere Mauerwerk zu stehen kommt. Der größte verticale Durchmesser des Kessels beträgt 0,8 Meter, die ganze Länge desselben von der Mitte der vorderen Oeffnung bis zur Spitze 1,2 Meter,

Fig. 4.



wovon jedoch für den hinteren, massiven Theil (den Schwanz), welcher 6 Decimeter über dem Roste *b* liegt, 2 Decimeter abgehen. Ueber dem Kessel ist ein Gewölbe *h* geschlagen, so daß dasselbe immer 2 bis 2,5 Decimeter von den Wandungen des Kessels entfernt bleibt. Dasselbe wird durch den über dem vorderen Kesseltheile befindlichen Zug *c* durchbrochen, welcher unter der Abdampfpfanne *i*

nach dem Schornstein *e* führt und 2 Decimeter Durchmesser hat. Die Maueröffnung *g*, durch welche man zu dem Schmelzkessel gelangt, bildet mit letzterem einen Winkel, so daß, wenn dieselbe auch durch eine Eisenplatte geschlossen ist, die aus dem Kessel entweichenden Gase immer nach dem Zuge *c* entweichen können. Die Schüröffnung befindet sich zur Seite des Kessels und muß, sowie der Aschenfall, geschlossen werden, sobald die Pottasche geschmolzen ist und das Einrühren der Rohwaaren beginnt. Die Gewölbe *d* in Fig. 2 und 4 sind zur Aufbewahrung des Brennmaterials bestimmt. Das in Fig. 4 liegt tiefer als die Sohle des Arbeitsraumes *k*.

Die auf einen Kessel von obigen Dimensionen gewöhnlich verwendeten Mengen von Salzen und Rohstoffen bestehen pro Operation aus:

14 bis 9,3 Kilogramm Pottasche,
23,3 » 28,0 » Mutterlaugensalz (Blausalz),
18,7 » 14,0 » wollene Lumpen,
9,3 » 11,7 » Schlappen,
9,3 » 7 » thierische Kohle,
3,7 » Eisen.

Erstere beiden Salze werden sammt dem Eisen in den Kessel geworfen und nun $1^1/_2$ bis 2 Stunden hindurch starkes Holzfeuer gegeben, bis das Innere des Kessels hellroth glüht und die Salzmasse in Fluß ist. Sobald dieses der Fall, giebt der Arbeiter noch einmal starkes Feuer und verschließt hierauf Schürloch und Aschenraum, damit während des nun beginnenden Einwerfens und Einrührens der thierischen Stoffe die Wärme innerhalb des Feuerraums eine möglichst gleichmäßige, letzterer aber und mit ihm das Innere des Kessels während dieser Operation vor dem Zutritt der Luft durch Aschenfall und Schüröffnung gesichert bleibe. Hierauf wird die gußeiserne Platte *l* von der vorderen Maueröffnung *g* hinweggenommen und eine eiserne Krücke, Fig. 3, von 2 Meter Länge über die schmelzende Masse geschoben. Der Arbeiter läßt diese, welche während der zweistündigen Rast gewöhnlich auf ihrer Oberfläche, in Folge der anhängenden Salze, feucht geworden ist, heiß werden und trocknen, wodurch ein für den Arbeiter sehr gefährliches Umherspritzen der geschmolzenen Massen bei zu schnellem Eintauchen der noch kalten und feuchten Krücke vermieden wird, und taucht sie dann in die geschmolzenen Salze. Mittelst einer Schaufel wirft nun der Arbeiter nacheinander die zur Schmelzpost gehörigen Schlappen, sodann die in Ballen von $^1/_2$ bis 1 Kilogramm gepackten Lumpen und zuletzt die thierische Kohle ein. Diese einzelnen Posten werden so schnell als möglich nach jedesmaligem Einwerfen mittelst der eisernen Krücke unter die schmelzende Masse getaucht, und während fortwährenden Umrührens darunter erhalten. Neue Mengen werden immer erst dann zugesetzt, sobald das Aufschäumen aufgehört und die Masse einen ruhigen Fluß angenommen hat, ohne noch starke Flammen zu schlagen, wie solche durch den Eintritt der atmosphärischen Luft in den mit brennbaren Gasen angefüllten Kesselraum bei jedesmaligem frischen Einwerfen von Rohstoffen unter einem starken Knall auftreten. Dieses Einwerfen und Einrühren der Rohstoffe nimmt einen Zeitraum von $1^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch, so daß täglich bei

gutem Brennmaterial sechs Operationen in einem Kessel vorgenommen werden können (Gentele giebt an, daß bei Anwendung obiger Mengen thierischer Stoffe 6 Stunden erforderlich seien).

Sobald nun die Masse nach dem Einrühren sämmtlicher Rohstoffe ruhig fließt, wird sie in einen schmiedeeisernen Kessel ausgeschöpft, worauf neue Mengen von Pottasche, Mutterlaugensalz und Eisen in den geleerten Schmelzkessel geworfen werden und neues Feuer darunter gegeben wird.

6 **Brennmaterialaufwand.** Zu 24 Schmelzoperationen wurde eine Würtemberger Klafter = 0,382 Kubikmeter tannenes Scheitholz verbraucht. Gleiche Mengen Wurzelstockholz reichten zu 16 bis 17 Schmelzungen und Buchenholz zu 32 Schmelzungen hin.

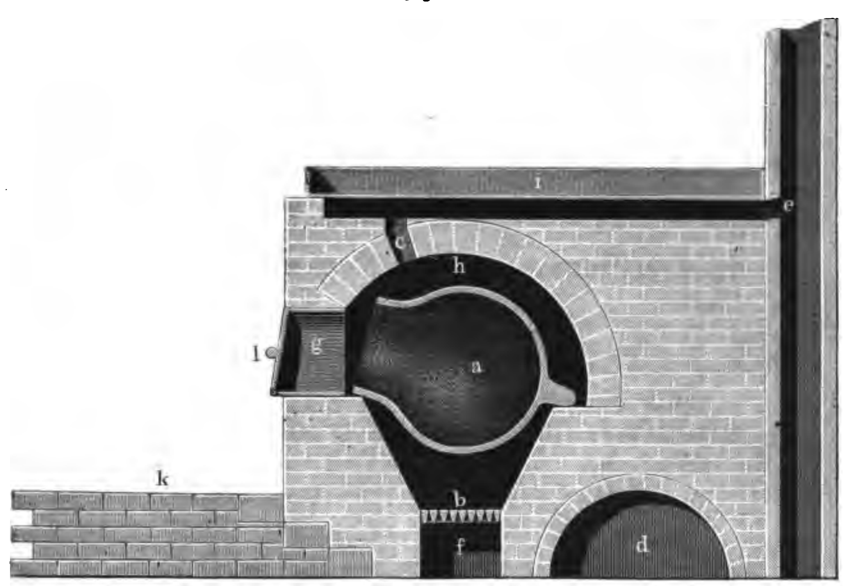
7 **Die Schmelze.** Die ausgeschöpfte und in dem schmiedeeisernen Kessel erstarrte Schmelze ist von grauschwarzer bis schwarzgrüner Farbe, sehr hart und spröde, an der Luft zerfließlich und entwickelt dann den Geruch nach Ammoniak und Blausäure. Mit kaltem Wasser extrahirt, enthält der unlösliche Rückstand der Schmelze hauptsächlich Schwefeleisen, Eisenkörner, thierische Kohle und unlösliche Kalksalze. Nach Karmrodt liefern 100 Pfund in offener Schale dargestellter Schmelze, neben 16,26 Pfund Blutlaugensalz, 20,3 Pfund gut getrockneten unlöslichen Rückstand (Satz) und 63,3 Pfund Mutterlaugensalz (Blausalz). — Im Durchschnitt von 10 Schmelzen gaben Lumpen 28,3 Procent Satz, Horn 18,75 Proc., Haare 23 Proc., Leder 35 Proc., schlechte Kohle 38,73 Proc. Da nun der Aschengehalt des Horns 1 bis 3,7 Proc., der Lumpen 9,5 bis 10,7 Proc., der Schweinshaare 5,76 Proc., der Kalbshaare 7 Proc., des Leders (Schlichtspäne) 6,44 Proc. beträgt, so ist anzunehmen, daß hauptsächlich der Gehalt an Kieselerde, der im Satz auf 21,14 Proc. steigt, der Flugasche und den Pottascheverunreinigungen, vielleicht auch dem Feuergewölbe angehört. Bei den in Birnen vorgenommenen Schmelzen ist der Satz hauptsächlich metallisches Eisen, Schwefeleisen und Kohle.

Die wässerige Lösung enthält neben Blutlaugensalz Cyankalium und cyansaures Kali in variirender Menge, Schwefelcyankalium, kohlensaures Kali und Kalihydrat, Schwefelkalium, Chlorkalium und kieselsaures Kali, geringe Mengen Chlornatrium und Schwefelnatrium.

8 **Auflösung der Schmelze und Verdampfen der Lauge.** Die erkaltete Schmelze wird zerschlagen und in einem gußeisernen Kessel, der mittelst eines Krahnes aus der Feueröffnung gehoben wird, mit schwacher Schmelzlauge, wie sie beim Auswaschen der unlöslichen Schmelzrückstände resultirt, und Wasser von mittlerer Temperatur übergossen, unter fleißigem Umrühren zum Kochen erhitzt, so lange noch ungelöste Stücke fühlbar sind, zum Absetzen bei Seite gestellt, die geklärte Lauge von 20 bis 24° B. mittelst eines Bleihebers abgezogen und dann in den über den Schmelzkesseln befindlichen Pfannen *i*, Fig. 5, von starkem Eisenblech auf 30° B. abgedampft. Die soweit concentrirte Flüssigkeit läßt man nun schnell in große Holzständer von 2 Meter Höhe, 8,6 Decimeter

oberem, 8,3 Decimeter unterem Durchmesser ab, welche mit vier Eisenreifen von 6 Centimeter Breite gebunden sind. Die Größe der Abdampfpfannen und Auflösekessel

Fig. 5.



ist so eingerichtet, daß einem Schmelzkessel ein Auflösekessel, eine Abdampfpfanne und ein Holzständer entspricht. Die Auflösekessel, deren je nach der Zahl der Schmelzkessel 4 bis 6 vorhanden sein müssen, sind mit separaten Feuerungen versehen und im Halbkreis aufgestellt, so daß mittelst eines aufgestellten Krahnes die gefüllten Kessel schnell und sicher aus den Feuerungen gehoben werden können. Die mit der auf 30° B. gebrachten Lauge gefüllten Holzständer werden 8 Tage sich selbst überlassen, hierauf die darin befindliche Lauge vorsichtig von dem ausgeschiedenen rohen Blutlaugensalz abgezogen und in gußeisernen Schalen auf 40° B. abgedampft, sodann in eisernen Kesseln mehrere Tage stehen gelassen, bis sich ein weißgraues Salz ausgeschieden hat. Dasselbe ist ein Gemenge von Blutlaugensalz und Chlorkalium und bildet oft zolldicke Ablagerungen. Es wird, nachdem die überstehende Mutterlauge abgezogen ist, auf Holzfässer mit durchlöchertem Blechboden geworfen und ablaufen gelassen, das rückständige Salz wieder in Wasser gelöst, die Lösung auf 30° B. eingedampft und von Neuem zur Krystallisation hingestellt, wonach das beigemischt gewesene Blutlaugensalz vollends auskrystallisirt. Die Mutterlauge dieser Krystallisation wird auf 40° B. abgedampft und wiederum krystallisiren gelassen, worauf sich ein schönes, perl-

mutterglänzendes Salz oft in langen Nadeln abscheidet, welches ein Doppelsalz von Cyankalium und Chlorkalium ist; dieses wird gesammelt, getrocknet und zu 6 Fl. rheinl. pro 50 Kilogramm an Alaunfabriken verkauft. Die letzte Mutterlauge wird nun zur Trockne eingedampft und wieder als Mutterlaugensalz (Blausalz) zu den Schmelzen genommen.

Folgendes Schema wird diese Operationen verdeutlichen:

Auflösung der Schmelze.	20—24° B.	Rückstand: Schwefeleisen u. s. w.
I. eingedampft auf . .	30° B.	I. Krystallisation: rohes Blutlaugensalz.
II. Mutterlauge eingedampft auf	40° B.	II. Krystallisation: Gemenge von Blutlaugensalz und Chlorkalium.
III. Mutterlauge von der II. Krystallisation auf	40° B.	III. Krystallisation: Chlorkalium u. Cyankalium.
IV. Mutterlauge der III. Krystallisation.	zur Trockne verdampft.	Mutterlaugensalz: Schwefelkalium, ameisensaures, kohlensaures, kieselsaures Kali.

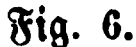
Es steht zu erwarten, daß sich durch Kochen mit Schwefeleisen die Producte der III. Krystallisation, sobald der Cyankaliumgehalt ein beachtenswerther ist, noch mit Vortheil auf Blutlaugensalz verarbeiten lassen.

Nicht in allen Fabriken wird ein gleicher Weg zum Auflösen der Schmelzen und zum Krystallisiren der Laugen eingeschlagen. Nach Dumas wird die erste Schmelzauflösung sogleich in gußeisernen Pfannen zu einer fast krystallinischen Masse eingedampft, die Mutterlauge später davon getrennt und nun durch mehrmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Salzmasse bei abnehmenden Aräometergraden nach und nach ein reines Blutlaugensalz erzielt. Die eingetrocknete Mutterlauge wird ebenfalls zu neuen Schmelzungen verwendet.

Nach Gentele werden die erstarrten Schmelzkuchen in Bottichen, welche mit, mit Stroh belegten, Senkboden versehen sind, mittelst kochenden Wassers, welches man auf die in ganzen Stücken in die Bottiche gelegten Kuchen bringt, abgelaugt. Die Bottiche bleiben bedeckt stehen und nach 24 Stunden zieht man die erste concentrirte Lauge ab. Das Ablaugen, das später mit kaltem Wasser geschieht, wird so lange wiederholt, als die Flüssigkeit noch eine Grädigkeit am Aräometer zeigt; die erhaltenen Laugen von 10 bis 15° B. kommen zur Verdampfung, die schwächeren werden in der Folge statt Wasser zur Bereitung der ersten starken Laugen verwendet.

In Fabriken, wo es möglich ist, einen Dampfkessel zu beschäftigen, würde es unbedingt von größerem Vortheil sein, das Auflösen der Schmelzkuchen dadurch zu bewerkstelligen, daß man den Dampf durch die Auflösungsflüssigkeit der zerkleinerten Schmelzen so lange strömen läßt, bis dieselbe eine Temperatur von

70° bis 80° C. erreicht hat und noch an Aräometergraden zunimmt, woraus, neben dem Vortheil der Feuerersparniß, noch der Nutzen entspringt, daß die gußeisernen Auflösungskessel gänzlich wegfallen, und sie durch hölzerne Auflösebottiche zu ersetzen sind, indem erstere durch das sehr feste Aufsetzen der thierischen Kohle auf den Boden derselben leicht und häufig springen, sobald die überstehende kältere Flüssigkeit nach gewaltsamer Entfernung des Bodensatzes den unter diesem glühend gewordenen Kesselboden berührt — ein Ereigniß, das dem Fabrikanten oft mehr als 50 Fl. Schaden verursacht. — Bei Anwendung der Auflösebottiche erscheint es dann von größtem Vortheil, die aufzulösenden Schmelzkuchen in durchlöcherten Gefäßen von Eisenblech in das Wasser einzuhängen und den Dampf unter diesen in die Bottiche *a* eintreten zu lassen, durch welches Verfahren die Auflösung beschleunigt wird; die geklärten Laugen werden dann durch die Hähne *b* abgelassen und der Bodensatz in besonderen Gefäßen vollends ausgelaugt (Fig. 6).


Fig. 6.

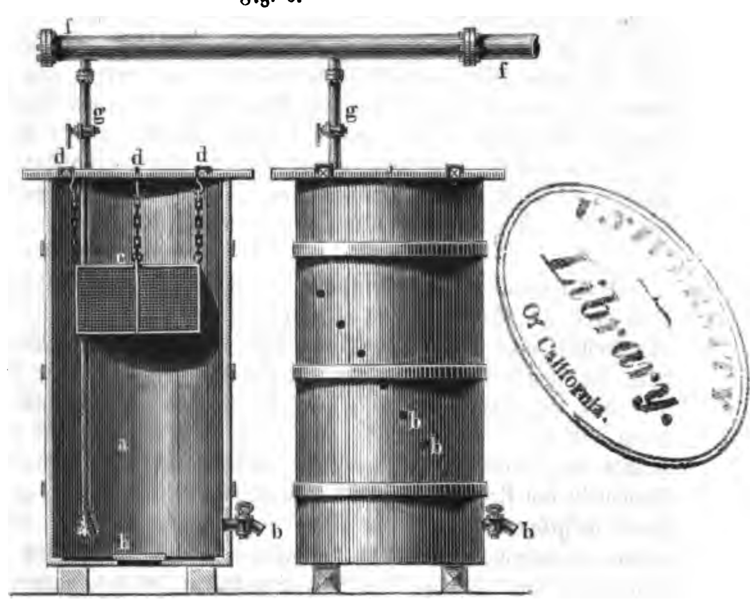
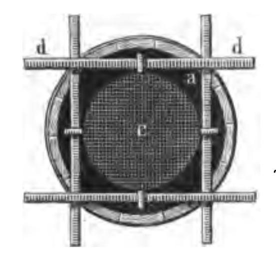


Fig. 6 stellt zwei solcher Auflösebottiche, wie sie für zwei Schmelzkessel von Fig. 4 bestimmt sind, dar, und zwar den ersten im Durchschnitt, den anderen im Profil. In jeden derselben mündet die Dampfröhre *g* aus der Dampfleitung *f*, welche unterhalb erweitert und durch ein Sieb geschlossen, sowie bis zur Hälfte der Ständerhöhe mit seitlichen Oeffnungen versehen ist, um einer Verstopfung durch Kohlentheile aus den Schmelzkuchen möglichst vorzubeugen. In dem ersten Bottich ist das durchlöcherte Eisenblechgefäß *c* in einem eisernen Rahmen *d* mittelst vier Ketten aufgehängt, welches nur entfernt zu werden braucht, sobald nach 18 bis 24 Auflösungen der Bodensatz herausgenommen werden muß. Fig. 7 (a. f. S.)

zeigt die Lage des eisernen Rahmens auf dem Bottich und die obere Ansicht des Eisensiebes.

Fig. 7.



Die Entleerung des Bodensatzes aus den Gefäßen geschieht durch den Schieber *h*, welcher in dem ersten Bottich angedeutet und in den Boden desselben eingelassen ist. Nach 18 bis 24 Auflösungen wird dieser Schieber geöffnet und der herausfallende breiartige Bodensatz in untergestellten Gefäßen aufgefangen.

Das Auslaugen dieser schwarzen, unlöslichen Schmelzrückstände, welche, wie schon erwähnt, neben Schwefeleisen noch viel thierische Kohle enthalten, geschieht in Holzbottichen mit durchlöchertem Senkboden, über den eine Lage Stroh und darüber ein starkes Leinentuch ausgebreitet ist. Dieselben werden, nachdem sie mit den Rückständen ziemlich angefüllt sind, mit kaltem Wasser gefüllt; die unter dem Senkboden ablaufenden Laugen werden zum Auflösen neuer Schmelzen verwendet. Nachdem die Flüssigkeit vollkommen farblos und ohne Reaction auf rothes Lackmuspapier — welches bei Anwesenheit löslicher Schmelztheile gebläut wird — abläuft, nimmt man die Schmelzrückstände aus den Bottichen, und wirft sie auf Haufen, um sie entweder getrocknet als Klärpulver (siehe unten), oder feucht als Düngmittel zu verwerthen.

9 **Reinigung des Rohsalzes.** Das in den Krystallisationsständern abgeschiedene rohe Blutlaugensalz (I. Krystallisation) wird, sammt dem durch die II. Krystallisation vom Chlorkalium befreiten Rohsalz, in Wasser gelöst, die Lauge in gußeisernen Kesseln oder Schalen auf 25° B. mit der Vorsicht verdunstet, daß die Lauge nicht ganz zum Kochen, nur zum schwachen Sieden gebracht und darin erhalten wird, und dann durch ein doppeltes Leinentuch, auf welches eine dünne Schicht getrockneten Schmelzrückstandes gebreitet ist, mit der Vorsicht in den kleineren Krystallisationsständer filtrirt, daß die zuerst ablaufende Lauge aufgefangen und so oft über das Tuch gegossen wird, als noch Kohlentheilchen dieselben trüben. Nach fünftägigem Stehen hat sich aus der weingelben Lauge ein schönes orangegelbes Salz abgeschieden, welches, nachdem noch viermal concentrirte Lauge zur Krystallisation darüber gestellt worden ist, ausgeschlagen wird.

10 **Ausschlagen und Trocknen des reinen Salzes.** Das Ausschlagen des in zolldicker Kruste an den Wandungen der Krystallisationsständer auskrystallisirten Blutlaugensalzes wird in der Weise bewerkstelligt, daß man mittelst eines hölzernen Hammers an die Außenwände des Fasses kräftig schlägt, durch welche Erschütterung die an der Innenseite aufsitzende Salzdecke reißt und in großen Stücken von den Faßwänden abspringt. Die am Boden sitzenden Krystalle werden mittelst Hammer und Meißel ausgeschlagen, indem sich auch hier durch die Erschütterung die größeren Krystallstücke mit Leichtigkeit ablösen.

Das reine Blutlaugensalz wird nun auf Horden im Trockenraume bei einer Temperatur von 40° bis 50° C. getrocknet. Höhere Temperaturen beschleunigen die Verwitterung der Krystalle und geben dem Salze ein wenig empfehlendes Ansehen.

Die Verpackung geschieht in Kisten oder Fässern von Tannenholz, welche mit Papier ausgelegt oder ausgeklebt werden.

Die theoretischen und praktischen Schmelzresultate. Nach dem im Vorhergehenden mitgetheilten Verfahren ergeben sich folgende Resultate: 459 Schmelzoperationen in dem birnförmigen Kessel ausgeführt, lieferten 1904,2 Kilogramm reines Blutlaugensalz, eine Operation also 4,15 Kilogramm. 11

Im Durchschnitt wurden zu jedem Schmelzproceß verwendet:

Pottasche	11 Kilogr.			
Blausalz	26,4 »			
Lumpen	22,1 »	entsprechen	2,6 Kilogramm	Stickstoff.
Schlappen	11,0 »		1,3 »	»
Thierische Kohle	4,2 »		0,2 »	»
Eisen	3,7 »		4,1 »	»

Diese Menge Stickstoff sollte der Theorie nach 20,6 Kilogramm Blutlaugensalz liefern; da nun statt dessen pro Operation nur 4,15 Kilogramm resultirten, so geht daraus hervor, daß

17,55 Kilogramm Lumpen,
8,72 » Schlappen,
3,85 » thierische Kohle

auf die Bildung von Blutlaugensalz gar keinen Einfluß hatten; diese Mengen nun, auf obige 459 Schmelzungen übertragen, ergeben einen Verlust von

8055,45 Kilogramm Lumpen,
4027,73 » Schlappen,
1767,15 » thierische Kohle.

Da 50 Kilogramm wollene Lumpen mit 2 Fl. 16 Kr., 50 Kilogramm Schlappen mit 41 Kr. bezahlt, und 50 Kilogramm thierische Kohle mit 10 Fl. veranschlagt werden können, so ergiebt sich daraus ein Verlust von 773 Fl. 39 Kr. für den Fabrikanten. Noch bedeutender stellt sich derselbe heraus, wenn man bedenkt, daß von 459 Schmelzoperationen statt 1904,2 Kilogramm, 9455,4 Kilogramm Blutlaugensalz erzeugt werden sollten, daß also nur $1/5$ des theoretischen Effectes resultirte.

50 Kilogramm Blutlaugensalz wurden im Mai 1851 mit 85 Fl. bezahlt, woraus sich ein Schaden von 12837 Fl. herausstellt.

Ganz ähnlich gestalten sich die Resultate der Schmelzoperationen in Flammöfen, wie sie in neuester Zeit von Dr. Karmrodt veröffentlicht wurden und ich sie hier im Auszuge folgen lasse.

Die Schmelzen wurden dargestellt aus:

500 Pfund Pottasche,

oder aus:

400 Pfund Blausalz,
100 Pfund Pottasche,

oder aus:

350 Pfund Blausalz,
150 Pfund Pottasche.

Die Schmelzen wiegen im Durchschnitt 500 Pfund.

1. Bei Zusatz von 500 Pfund Lumpen (mit 16 Proc. Stickstoff), zu jeder Schmelze wurden erzielt:

761 Pfund Blutlaugensalz,
während resultiren sollten . . . 4000 » »
der angewendete Stickstoff betrug 800 Pfund,
im Blutlaugensalz waren enthalten 152 Pfund,
} in 10 Schmelzen,

also ungefähr $^1/_6$ Stickstoff verwerthet.

2. Bei Zusatz von 500 Pfund Hornspänen (Abfälle aus Kamm- und Knopfmacher-Werkstätten) (mit 16 Proc. Stickstoff) zu jeder Schmelze wurden erzielt:

813 Pfund Blutlaugensalz,
während resultiren sollten . . . 4000 » »
der angewendete Stickstoff betrug 800 Pfund,
im Blutlaugensalz waren enthalten 162,6 Pfund,
} in 10 Schmelzen,

also ungefähr $^1/_5$ Stickstoff verwerthet.

3. Bei Zusatz von 500 Pfund Kuh- und Kälberhaaren (mit 16 Proc. Stickstoff) zu jeder Schmelze wurden erzielt:

597 Pfund Blutlaugensalz,
während resultiren sollten . . . 4000 » »
der angewendete Stickstoff betrug 800 Pfund,
im Blutlaugensalz waren enthalten 119,4 Pfund,
} in 10 Schmelzen,

also ungefähr $^1/_7$ Stickstoff verwerthet.

4. Bei Zusatz von 600 Pfund Lederabfällen (mit 7 Proc. Stickstoffgehalt) zu jeder Schmelze wurden erzielt:

676 Pfund Blutlaugensalz,
während resultiren sollten . . . . 2100 » »
der angewendete Stickstoff betrug 420 Pfund,
in dem Blutlaugensalz waren enthalten 135,2 Pfund,

also ungefähr $^1/_3$ Stickstoff verwerthet.

5. Bei Zusatz von 400 Pfund Kohle aus Hornabfällen (zu 7 Proc. Stickstoffgehalt) zu jeder Schmelze wurden erzielt:

811,5 Pfund Blutlaugensalz,
während resultiren sollten . . . . . 1400 » »
der angewendete Stickstoff betrug 280 Pfund,
in dem Blutlaugensalz waren enthalten 162,3 Pfund,

also ungefähr $^4/_7$ Stickstoff verwerthet.

Die Verkohlung des Hornes wurde in Cylindern von 1 Fuß Durchmesser und 5 Fuß Länge ausgeführt, deren je zwei einer überwölbten Feuerung angehörten. Das Horn liefert 50 Proc. Kohle, so daß sich der Stickstoffgehalt in der aus Hornkohle gewonnenen Menge Blutlaugensalz zu dem des aus unverkohltem Horn erhaltenen Blutlaugensalzes verhält = 57 : 20.

6. Bei Zusatz von 425 Pfund verkohlten Lumpen (bei 12,5 Proc. Stickstoffgehalt) zu jeder Schmelze wurden in 10 Schmelzen erzielt:

878,5 Pfund Blutlaugensalz,

während resultiren sollten . . . . . 2656 » »

der angewendete Stickstoff betrug 531 Pfund,

in dem Blutlaugensalz waren enthalten 175,7 Pfund,

also ungefähr $^1/_3$ Stickstoff verwerthet. Die Lumpen liefern 75 Proc. braune Kohle.

Diese unter den verschiedensten Verhältnissen erzielten, ziemlich gleichlautenden Resultate veranlassen unbedingt zu der Voraussetzung, daß unter Einhaltung der bis jetzt üblichen Schmelzmethode weder in offenen noch geschlossenen Gefäßen Effecte erzielt werden können, welche auch nur im Geringsten der Theorie nahe kommen, und aus Folgendem wird mit ziemlicher Sicherheit erkannt werden müssen, welche die Ursachen der augenscheinlich unvermeidlichen Verluste sind.

Fürerst steht als ausgemacht fest, daß das Blutlaugensalz in der Schmelze fertig gebildet nicht vorhanden sein kann, indem

1. bei der Temperatur, bei welcher der Schmelzproceß stattfindet, das Blutlaugensalz, sofern es sich bildete, momentan zerstört wird;

2. durch den in der Schmelze vorhandenen und als Flußmittel wirkenden Ueberschuß von kohlensaurem Kali das Blutlaugensalz zu Cyankalium und sich abscheidendem Kohlenstoffeisen zerlegt werden müßte;

3. das zur Blutlaugensalzbildung nöthige Eisencyanür bei der Schmelztemperatur nicht bestehen, mithin sich gar nicht bilden kann.

Die Verbindungen, welche daher als in der Schmelze fertig gebildet und aus dem Schmelzproceß direct hervorgegangen sein können und mithin als die Grundlagen des Blutlaugensalzbildungsprocesses (durch die Behandlung der Schmelze mit Wasser) betrachtet werden dürften, sind entweder C y a n k a l i u m und S c h w e f e l e i s e n oder S c h w e f e l k a l i u m und B e r l i n e r b l a u.

Die letztere Annahme gründet sich bloß auf die schon oben erwähnte Thatsache, daß eine Auflösung von Schwefelkalium das Berlinerblau zerlegt in Schwefeleisen und Cyaneisen, welches mit dem gebildeten Cyankalium Blutlaugensalz bildet:

$$= 6\,KS + (3\,FeCy + 2\,Fe_2\,Cy_3)$$
$$= 2\,(Fe_2\,S_3) + 3\,(2\,KCy + FeCy),$$

wird aber widerlegt dadurch, daß Berlinerblau bei der Schmelzhitze nicht bestehen kann.

Die erstere Behauptung läßt sich durch das Experiment beweisen, indem

1. Cyankalium im geschmolzenen Zustande auf Schwefeleisen nicht einwirkt;

2. im gelösten Zustande dasselbe zersetzt, indem sich Blutlaugensalz und Schwefelkalium bildet:

$$3\,KCy + FeS = KS + (2\,KCy + Fe\,Cy).$$

Cyankalium und Schwefeleisen sind also die wichtigsten Endproducte des Schmelzprocesses, und ihre Quantität in der Schmelze allein bedingt den Werth derselben.

12 **Ursachen der Verluste.** Die Rohmaterialien und der Schmelzproceß selbst bedingen aber, je nach der Zusammensetzung der ersteren und der Ausführung des letzteren, gleichzeitig erstens die mögliche Bildung von Salzen, welche die Bestandtheile des Blutlaugensalzes in sich tragen, ohne auf dessen Bildungsproceß zu influiren (Schwefelcyankalium und cyansaures Kali), sodann die Entstehung flüchtiger Stoffe, welche die Elemente des Cyans zum Theil dem Schmelzproceß entführen (Ammoniak und Kohlenwasserstoffe).

Es sind also die schädlichen Salze und die flüchtigen Gase, welche entweder an ihrer Entstehung verhindert, oder, sofern sie gebildet, direct wieder zur Blutlaugensalzbildung verwerthet werden müssen.

Die Bestandtheile der Schmelze und Mutterlauge und deren Einfluss auf den Schmelzprocess. Nach Brunquell, dessen sehr schätzbare Arbeit ich zum Theil als Unterlage dieser Betrachtungen verwende, ist die mittlere Zusammensetzung einer Schmelze aus 100 Pottasche von 75 Proc. Gehalt, 40 Lumpen, 30 Flechsen, 30 Leder, 10 Eisen:

8,2	Procent	Cyankalium,		
3,33	»	Schwefelcyankalium	= 3,26 Proc.	Blutlaugensalz,
2,46	»	cyansaures Kali	= 2,53 »	»
			5,79 »	»
2,82	»	schwefelsaures Kali,		
57,56	»	kohlensaures Kali,		
3,10	»	Kieselsäure,		
18,11	»	unlösliche Bestandtheile.		

Das Schwefelcyankalium bildet sich entweder aus den Thierstoffen, bei deren trockner Destillation sich in Folge ihres Schwefelgehaltes Schwefelcyanammonium erzeugt, welches durch das vorhandene Kali in Schwefelcyankalium und freies Ammoniak zerlegt wird, oder durch die Wechselwirkung des in dem Mutterlaugensalze enthaltenen oder aus dem schwefelsauren Kali der Pottasche unter dem Einfluß der thierischen Kohle gebildeten Schwefelkaliums und des Cyankaliums, sobald das erstere Salz als Polysulfuret vorhanden ist:

$$KCy + 2\,(KS_2) = 2\,KS + (KCyS_2).$$

Es zerlegt sich das Schwefelcyankalium aber unter dem Einfluß metallischen Eisens, wie dies schon oben erwähnt wurde, in Schwefeleisen und Cyankalium, so daß sich sogar die Annahme rechtfertigen ließe, daß das Cyankalium in der

Schmelze, zum Theil wenigstens, durch die Einwirkung des metallischen Eisens auf das erzeugte Schwefelcyankalium sich bilden könne.

Das cyansaure Kali bildet sich zum großen Theile durch den Einfluß der atmosphärischen Luft auf die flüssige Schmelze; die oft sehr bedeutende Entwickelung von Ammoniak beim Kochen der Schmelze ist der Beweis seiner Gegenwart; zum geringen Theile kann es von dem Einfluß des schwefelsauren Kali der Pottasche auf Cyankalium herrühren, indem sich beide Salze zu Schwefelkalium und cyansaurem Kali umsetzen; nach Röllner kann die Ammoniakentwickelung beim Schmelzproceß durch das aus dem Schwefelcyankalium sich bildende Mellon, Melamin, Amelin herrühren; seine Bildung kann vermieden oder im Entstehen unterdrückt werden durch die Anwesenheit freier Kohle in der Schmelze.

Durch einen Ueberschuß von Eisen und Kohle oder Eisen, Kohle und Kalk (siehe §. 4, Seite 12) in der Schmelze ist demnach die Bildung der schädlichen Salze verhindert und, wie schon oben bemerkt, gleichzeitig eine größere Haltbarkeit der Schmelzgefäße bedingt.

Die Anwesenheit von schwefelsaurem Kali in der Schmelze liefert den genügenden Beweis für den Mangel an Kohle, und es darf wohl nach dem Vorherbemerkten festgestellt sein, daß — da bei genügender Kohlenmenge sich weder cyansaures noch schwefelsaures Kali in der Schmelze befinden kann — die Anwesenheit schwefelsaurer Salze den Mangel an Kohle voraussetzt und als Prüfstein für den Gang der Fabrikation dienen kann.

Kohlensaures Kali ist der hauptsächlich wirksame Bestandtheil der Schmelze; es dient einerseits, durch die vorhandene Kohle zu Kalium reducirt, zur Cyankaliumbildung, andererseits als Flußmittel, indem nachgewiesen ist, daß durch den Einfluß der Rohstoffe und der sich aus denselben abscheidenden Kohle, ferner durch die Bildung schwerflüssiger Verbindungen die Schmelzmasse zu hart werden würde, und dadurch die Möglichkeit, die Rohstoffe der Schmelze einzuverleiben, aufhören könnte.

Die Anwendung eines Flußmittels bedingt aber einen vermehrten Aufwand an Brennmaterial, Zeit und Apparaten, und bildet dasselbe zumal, wie hier, ein werthvolles Rohmaterial, welches mit jedem neuen Schmelzproceß an Masse, durch Verflüchtigung des reducirten Kalium, und an Qualität, durch Ueberführung in Schwefelkalium und kieselsaures Kali, verliert, so ist, nach Brunquell, uns in diesen Umständen die schwächste Seite des Blutlaugensalzfabrikationsprocesses bloßgelegt.

Nach den Angaben Brunquell's enthält das Mutterlaugensalz einer Schmelze nach einmal angewendeter Pottasche (von 75,6 Procent)

71,9	Procent	kohlensaures Kali,
11,9	»	kieselsaures Kali,
4,3	»	Schwefelkalium,
1,6	»	Unlösliches,
2,1	»	Wasser.

Der anscheinend geringe Verlust an kohlensaurem Kali erklärt sich daraus, daß bei der ersten Anwendung die Pottasche von dem größten Theile fremder Salze durch die Krystallisation gereinigt wird, und zugleich ihren Wassergehalt

größtentheils verliert. Der absolute Verlust würde sich ganz anders herausstellen; 100 Pfund Pottasche geben kaum mehr als 60 Procent des obigen Mutterlaugensalzes (Brunquell). — Durch die fortwährende Reproduction des Flußmittels als Mutterlaugensalz muß dasselbe zunächst an Schwefelkalium in dem Maße zunehmen, als aus Cyankalium und Schwefeleisen Blutlaugensalz später gebildet wird und schließlich, sobald dasselbe keiner Regeneration fähig ist, wenig oder kein kohlensaures Kali mehr enthalten. — Eine Blutlaugensalzfabrik, welche also Jahr aus Jahr ein die Mutterlaugensalze mit Pottasche der Schmelzung einverleibt, wird im ersteren Salze fast nichts als Schwefelkalium besitzen, welches, ohne weiteren Werth für den Blutlaugensalzbildungsproceß, am Ende nur noch die Rolle des Schmelzmittels spielt, so daß uns hier nur die Frage zur Beantwortung bleibt: »Wie wirkt das Schwefelkalium in der Schmelze als Flußmittel.«

Sein Einfluß auf den Blutlaugensalzbildungsproceß erstreckt sich auf die mögliche Bildung von Schwefelcyankalium, welcher durch das Vorhandensein von metallischem Eisen in fein vertheiltem Zustande genügend vorgebeugt ist. Ist also seine Einwirkung ungefährdet, so besitzen wir in dem Schwefelkalium ein die Pottasche völlig ersetzendes und billigeres Flußmittel. Kann der Fabrikant bei Anwendung dieses Salzes mit dem Zusatze von Pottasche zurückgehen und nur so viel anwenden, als zur Cyankaliumbildung erforderlich ist, so haben wir in dem Mutterlaugensalze einen werthvollen Körper, welcher, nach Dr. Karmrodt, jeden Augenblick wieder zu kohlensaurem Kali regenerirt werden kann, sobald man seine Lösung mit Spatheisenstein kocht, wobei sich Schwefeleisen und kohlensaures Kali bilden können.

Daß durch die Anwendung des Schwefelkaliums zum Schmelzprocesse der Blutlaugensalzbildungsproceß gewiß in keiner Weise beeinträchtigt ist, sobald, wie dies der Fall war, metallisches Eisen in genügender Menge der Schmelze einverleibt wird, beweist, daß im Verlauf eines Jahres, in welchem fortwährend die eingedampften Mutterlaugen zu den Schmelzprocessen verwendet und Rohwaaren mit thierischer Kohle verschmolzen wurden, wobei sich die Menge des Blausalzes zu der der Pottasche im Durchschnitt wie 2 : 1 pro Schmelze verhielt, die Ausbeute an Blutlaugensalz eine stets gleiche und dem assimilirbaren Stickstoff (siehe unten) völlig entsprechende war, so daß bei Anwendung von 54 Pfund Mutterlaugensalz und 26 Pfund Pottasche, 40 Pfund Lumpen, 25 Pfund Schlappen und 15 Pfund thierischer Kohle die Ausbeute an reinem Blutlaugensalz im Mittel von 5512 Schmelzoperationen während eines Jahres 8,9 bis 9 Pfund betrug und weder bedeutend höher stieg, noch herabging. — Aus diesem Grunde möchte der Vorschlag Bramwell's, statt der Pottasche, zur Ergänzung des in Cyankalium verwandelten Alkalis, das viel wohlfeilere schwefelsaure Kali mit Kohle gemischt anzuwenden und dieses nach seiner Reduction zu Schwefelkalium mit einer äquivalenten Menge Eisen zusammenzubringen, nicht ganz ohne Werth für die Praxis erscheinen.

Von störendem Einfluß auf den Schmelzproceß erscheint das kieselsaure Kali, welches in seiner Menge in dem Maße zunimmt, als Rohmaterialien verschmolzen werden; vor Allem sind es die alten Schuhe, welche Sandtheile genug mit sich führen, um bei jeder Schmelzoperation die Mutterlauge an kieselsauren

Salzen reicher zu machen und einen Verlust an unlöslichen kieselsauren Salzen herbeizuführen. Es wird durch die Anwesenheit derselben der Schmelzpunkt erhöht, und durch die neu eintretende Kieselsäure ein Theil der Pottasche der Cyankaliumbildung entzogen. Es bleibt daher das Rathsamste, Schlappen in Substanz der Schmelze nicht einzuverleiben, sondern sie zu verkohlen und die erhaltene Kohle, nachdem dieselbe fein gemahlen, zu schlämmen, — ein Verfahren, welches den ohnedies geringen Werth dieser Rohstoffe nur noch weiter herabdrückt, weshalb sie am besten zu umgehen sein möchten.

Vorschläge zur Verbesserung des Schmelzverfahrens. — In Bezug auf die Verhinderung der Bildung schädlicher Salze sind nun Modulationen in dem Schmelzprocesse vorgeschlagen und eingeführt worden, von welchen, als der Praxis am leichtesten zugänglich, in der Kürze folgende besprochen werden sollen. 13

Die oben beschriebenen Flammöfen und Birnen schließen wegen der an beiden unvermeidlichen, durch die Rührapparate hervorgerufenen Luftströmungen Oxydationserscheinungen in der Schmelze nicht aus, wie sich deren Wirkungen theils durch die aus der Schmelzmasse hervorbrechende Flamme, theils durch das in der Schmelze vorhandene cyansaure Kali genügend zu erkennen geben; um diese zu beseitigen, wendet man in England eiförmige, oberhalb abgeplattete Schmelzgefäße an (Fig. 8), welche in einer Reihe aufgestellt und mit mechanischen Rührvorrichtungen versehen sind. Ueber den durch je einen in zwei Hälften getheilten, leicht verschiebbaren Deckel geschlossenen Schmelzgefäßen bewegt sich eine horizontale Welle, welche die in die Schmelzgefäße eintauchenden verticalen Schaufeln in auf- und niedergehender Bewegung um ihre Axe dreht, während durch den zeitweilig zu öffnenden Deckel die einzelnen Schmelzposten eingetragen werden.

Fig. 8.

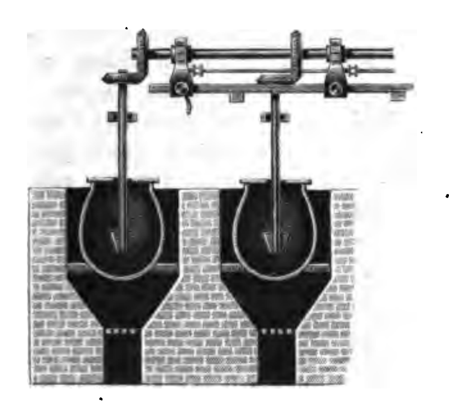
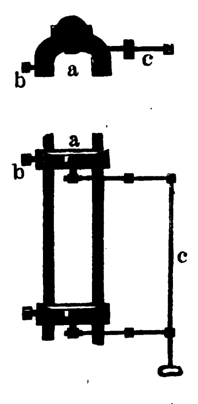


Fig 9.



Nach Beendigung des Schmelzprocesses werden durch die Verschiebung des Zapfenlagers *a*, Fig. 9, in welchem die Schaufelaxen sich bewegen, dieselben von der Welle entfernt und aus dem Kessel gehoben, um später, nach einer neuen Be-

schickung von Pottasche, Blausalz und Eisen, wieder eingesenkt zu werden. Das Zapfenlager *a* ist auf zwei Eisenschienen aufgelegt, wird durch die Schraube *b* an dieselben befestigt und nach Beendigung jeder Schmelze und Oeffnung der Schraube mittelst des Griffes *c* nach der Seite geschoben und die Schaufel aus dem Kessel gehoben. Diese Schmelzvorrichtungen sind auf die Ersparniß von Arbeitskräften berechnet und schließen gleichzeitig, wenigstens während der Arbeit, den Einfluß der Atmosphäre ziemlich vollständig ab. Es setzen sich aber ihrer Anwendung einige Nachtheile entgegen, welche den errungenen Vortheilen jedenfalls die Spitze bieten; es können nämlich in diesem Apparate die Rohstoffe nur im verkohlten Zustande und gepulvert, mit Pottasche gemischt, angewendet werden, da das Eintauchen der Rohstoffe in die geschmolzene Masse bei diesen Apparaten gänzlich ausgeschlossen ist; die Zunahme der Schwerschmelzbarkeit bei größerem Zusatz von thierischer Kohle gegen Ende der Operation würde die Anwendbarkeit dieser Rührvorrichtung völlig ausschließen, sobald nicht die Schmelze bis zu Ende in dünnflüssigem Zustande verbliebe. Zu diesem Zwecke muß aber die Quantität des Flußmittels wenigstens verdoppelt werden, wodurch

1. ein größeres Volumen der Schmelzgefäße,
2. ein größerer Brennmaterialaufwand

bedingt wird. Da nun auch hier jeder der Schmelzkessel seine separate Feuerung haben muß, welche hinter demselben in einen unter die Abdampfpfannen tretenden Zug ausmündet, so ist diese Einrichtung nur in England, wo Eisen und Steinkohlen zu sehr humanen Preisen zu beschaffen sind, mit einigem Vortheil anzuwenden.

Mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Schmelzofenconstruction hat in neuerer Zeit Habich eine Einrichtung empfohlen, nach welcher der Schmelzofen so einzurichten ist, daß die intensivste Hitze im Schmelzraum entwickelt und dadurch der Schmelzproceß um Vieles abgekürzt wird, indem er den etwas zweifelhaften Grundsatz aufstellt, daß, je kürzer die Schmelzzeit, desto größer die Ausbeute an Blutlaugensalz. Zu diesem Zwecke muß zunächst den beiden Bedingungen: vollständige Verbrennung des Brennmateriales behufs der Erzeugung möglichst großer Wärmemengen, und vollständige Ausnutzung der entwickelten Wärme an dem Orte ihrer Bestimmung, Rechnung getragen werden. Die erstere Aufgabe glaubt er in der Anwendung des in seinem Werkchen über rauchverzehrende Oefen von Dr. Gall (Trier 1855) beschriebenen Heizapparates genügend erfüllt zu sehen; der zweiten Anforderung wird dadurch Genüge geleistet, daß die gußeiserne Schmelzschale (Fig. 2) mit einer Rippe unter dem Boden versehen ist, wodurch der Raum unter derselben in zwei Theile zerlegt wird. Das Mauerwerk wird so aufgeführt, daß die Flammenzüge aus dem Feuerschlote des Gall'schen Ofens über die beschickte Schmelzschale hinweg in die eine Kammer unter der Schale und von dieser durch die andere in den Schornstein abgeführt werden. Die Oeffnung zum Eintragen der Schmelzmaterialien ist mit einer doppelwandigen, gut schließenden gußeisernen Thür zu versehen, die nicht ohne Noth (?) geöffnet werden darf. Da uns nun der Autor über die Dimensionen der Schmelzöfen eben so in Zweifel läßt, wie er uns bei völlig verschlossener und ohne Noth nicht zu öffnender Eintragthür über die vortheilhafteste Art der Beschickung und Umrührung der Rohmaterialien während der Schmelzung keine Auskunft ertheilt, so

müssen wir das Ganze als einen Vorschlag betrachten, dessen praktische Bewährung durch dieselbe Feder zunächst bewiesen werden und dessen Detaillirung durch ebendieselbe zunächst erfolgen muß, ehe das Verfahren — jedenfalls in seinen Principien anerkennenswerth — praktische Vollgültigkeit beanspruchen darf.

Die Verwerthung der flüchtigen Gase. Wenn bei Besprechung der aus der Wechselwirkung der Rohmaterialien entspringenden Resultate in den qualitativen und quantitativen Verhältnissen der ersteren einerseits, und in den durch den Schmelzproceß entstehenden Salzen andererseits vielfache Quellen der Verluste erkannt wurden, wie sie in der Blutlaugensalzfabrikation nach der bisherigen Verfahrungsweise auftreten, so treten dieselben in ihrer Bedeutung wesentlich gegen diejenigen in den Hintergrund, welche durch die während der Schmelzoperation sich entwickelnden gasförmigen Stoffe hervorgerufen werden. Der Stickstoff der Rohstoffe ist, nächst dem Kohlenstoff, das wichtigste Element im Blutlaugensalzbildungsproceß und sein quantitatives Auftreten in den Rohmaterialien wie in den Producten des Schmelzprocesses bildete im Vorhergehenden den einzigen Maßstab zur Beurtheilung der erzielten Resultate. **14**

Seine Fixation im Momente seines Ausscheidens aus der organischen Masse ist die hauptsächlichste Aufgabe, welche im Verlaufe der Schmelzoperationen gelöst werden muß, soll die Praxis der Theorie das Gleichgewicht halten, und hier ist es nun, wo wir den nach der bisherigen Verfahrungsweise unvermeidlichsten Verlusten für den ganzen Fabrikationszweig begegnen.

Mit vollem Rechte ist daher das Augenmerk der Praktiker der Neuzeit auf diese Seite des Processes gerichtet gewesen und nach dieser Richtung hin sind die zahlreichsten Vorschläge gethan worden, von welchen die hervorragendsten Erwähnung finden sollen, nachdem wir zuvor einen Blick auf die Veränderungen geworfen haben, welche die thierischen Rohstoffe unter dem Einfluß des Schmelzprocesses erfahren.

Die stickstoffhaltigen organischen Massen werden bei einer Temperatur, welche nicht weit über dem Kochpunkt des Wassers liegt, bereits in der Weise verändert, daß sie sich unter Wasserdampf- und Ammoniakentwickelung schwärzen und nach und nach, unter Hinterlassung einer stickstoffreichen Kohle, vollkommen zersetzen. Das Bestreben der in diesen hochatomisirten Proteïnstoffen aufgespeicherten und verdichteten Elemente, Dampf- respective Gasform anzunehmen, wächst mit der auf sie wirkenden Temperatur und artet, bei sehr hohen Wärmegraden, in eine vollkommene Elementarspaltung aus. Zwischen diesen Grenzen der anfangenden und vollständigen Zersetzung liegen die verschiedenen Zersetzungserscheinungen und die damit Hand in Hand gehenden Zersetzungsproducte, welche bei Einwirkung verschiedener Temperaturgrade auf die Proteïnstoffe bei Luftabschluß resultiren, die wir unter dem allgemeinen Begriff der Verkohlung zusammenfassen. Hierbei gilt nun das aus dem Vorhergehenden sich von selbst ergebende Gesetz: »Je niedriger die Zersetzungstemperatur, desto höher atomisirt, desto dichter die Zersetzungsproducte, desto stickstoffreicher die zurückbleibende Kohle; je höher die Zersetzungstemperatur, desto größer die Menge gasförmiger, desto geringer die Quantität fester Sublimations-

oder flüssiger Destillationsproducte, desto stickstoffärmer die zurückbleibende Kohle.

In Bezug auf letztere gilt hierbei noch, daß ihre Dichtigkeit mit ihrem Stickstoffgehalt, also mit der Temperatur, unter welcher sie resultirte, abnimmt.

Unter den flüssigen oder festen Destillationsproducten ist es vor Allem die Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff, das Ammoniak, und die ihm verwandten stickstoffhaltigen, meist flüssigen Basen, das Anilin u. A., welche sich bilden und in um so complicirteren Atomcomplexen auftreten, je mehr den sich spaltenden Elementen durch Einfluß einer niedrigen Zersetzungstemperatur Zeit zu ihrer Gruppirung vergönnt war.

Diese Zersetzungserscheinungen sind in ihren Producten verändert, sobald die Verkohlung der Thierstoffe unter dem Einfluß fixer Alkalien stattfindet.

Läßt man erstere, in einer Aetzkalilösung vertheilt, mit dieser zur Trockne verdunsten, so entweicht nur Ammoniak, bei stärkerer Erhitzung Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff, und im Rückstande bleibt, wie dies Karmrodt bestätigt, eine stickstoffreiche, kohlige Masse, in welcher das Kali mit stickstoffhaltigen, negativen Verbindungen vereinigt zu sein scheint; wird letztere längere Zeit einer starken Schmelzhitze ausgesetzt, so verbleibt, unter fortschreitender Ammoniakentwickelung, ein Gemisch von kohlensaurem Kali, Schwefelkalium und Cyankalium mit Kohle. Aehnlich gestalten sich die Producte bei Anwendung von Pottasche. Dieselben Erscheinungen werden resultiren, sobald man die Rohstoffe direct mit schmelzender Pottasche in Berührung bringt. Hierbei werden, soll die Bildung von Cyankalium ermöglicht werden, zuerst bestimmte Mengen von Rohstoffen vollständig verkohlt sein müssen, damit die rückbleibende Kohle reducirend auf das kohlensaure Kali wirken könne, damit sich Kalium oder wenigstens Kaliumoxyd bilde, welches nun einen Theil der stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte zur Bildung salzartiger Verbindungen beansprucht, aus welchen, unter dem dauernden Einfluß der Wärme, endlich Cyankalium hervorgeht. Das Ammoniak entweicht hierbei theils als freies Ammoniak, theils als kohlensaures Ammoniak. Darf man hierbei, wie dies oben geschehen, gleichzeitig die Bildung von Cyanammonium annehmen, so scheint auch die Annahme gerechtfertigt, daß sich letzteres mit dem vorhandenen kohlensauren Kali zu kohlensaurem Ammoniak, welches entweicht, und Cyankalium umsetzt.

Jeder Verlust an Ammoniak ist ein Verlust an Cyan, denn ersteres kann, unter dem Einfluß glühender Kohle, in Cyan respective Cyanammonium umgesetzt werden; die Menge des entweichenden Ammoniaks kann daher vermindert werden, sobald man demselben Gelegenheit giebt, möglichst großen Mengen von glühender Kohle und schmelzender Pottasche zu begegnen; sie mehrt sich mit dem Mangel der letzteren. Völlig zu beseitigen ist sie, unter Einhaltung der im Vorhergehenden geschilderten Schmelzverfahren, nicht.

Eine Verminderung kann aber bei letzteren unter allen Bedingungen eintreten, sobald man:

1. Der in dem Schmelzgefäße befindlichen Pottasche und dem Blausalze bei Beginn der Schmelzung Kohlenpulver zumischt, ehe die Rohstoffe eingetragen wer-

den, damit ebensowohl die Pottasche zu Kaliumoxyd reducirt, als zur Cyankaliumbildung geschickt gemacht werde;

2. wenn man die Rohstoffe sofort unter die schmelzende Masse taucht und längere Zeit darunter verweilen läßt, damit die sich entbindenden Gase eine möglichst hohe Schicht schmelzender Masse durchstreichen müssen, und die Zersetzung des Ammoniaks begünstigt ist.

Die Vorschläge, welche unter Berücksichtigung der hier entwickelten Erscheinungen in neuer und neuester Zeit gethan worden sind, sind daher im Allgemeinen auf die möglichst vollständige Verwerthung der Destillationsproducte der thierischen Stoffe zur Cyankaliumbildung gerichtet. Einige derselben wurden bereits im geschichtlichen Theile dieser Abhandlung besprochen, und die Literatur der letzten zwei Jahre hat, auf Grund einer von dem Vereine für Gewerbfleiß in Preußen ergangenen Preisfrage, hauptsächlich werthvolle Arbeiten über dieses Capitel geliefert. Unter denselben ist es die im Vorhergehenden schon mehrfach erwähnte, schätzbare Arbeit Brunquell's, früher technischen Dirigenten der Blutlaugensalzfabrik Hohenkamp bei Bremen, welche, auf Grund im Kleinen von ihm angestellter Versuche, einige beachtenswerthe Vorschläge für ein verbessertes Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation bietet.

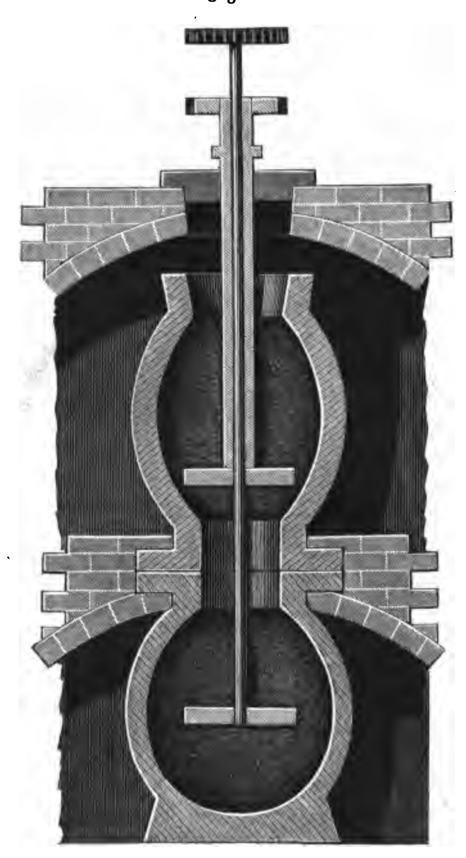
Vorschläge von Brunquell. — Brunquell schreibt darüber: 15

»Ich meinerseits habe mich bemüht, die praktischen Hindernisse (bei der Verwandlung des Ammoniaks in Cyan) auf eine einfache Weise zu umgehen, zu welchem Zwecke ich schließlich folgenden Versuch im Kleinen anstellte. Ein großer, möglichst hoher Schmelztiegel wurde zur unteren Hälfte mit einem Gemenge von gleichen Theilen getrocknetem Blut und Pottasche, zur oberen mit einem solchen von Pottasche und 40 Procent Lederkohle angefüllt, und sodann in einem gewöhnlichen runden Tiegelofen bis zur halben Höhe mit losen Steinbrocken umgeben, die obere aber durch glühende Kohlen bis zum Schmelzen erhitzt. Sodann wurde derselbe rasch in eine daneben befindliche Feuerung gesetzt, zur einen Hälfte mit todten, zur anderen mit glühenden Kohlen umgeben, so daß die obere Hälfte gar nicht aus dem Schmelzen kommen konnte und nun die Erhitzung (resp. Verkohlung und Schmelzung) allmälig nach unten fortschritt, bis endlich die ganze Masse in Fluß gebracht war. Die Gase waren so gezwungen, ihren Weg durch die schmelzende Masse zu nehmen. Obwohl das Resultat dieses einen Versuches nicht maßgebend sein kann, ist es doch immerhin interessant genug. Es gab nämlich die obere, nur unvollkommen geschmolzene Schicht 4,6 Proc. Blutlaugensalz, dagegen befand sich im unteren Theile des Tiegels (etwa $1/5$ des ganzen Inhaltes) eine vollständig geflossene, fast nur aus Cyankalium und Pottasche bestehende Masse, die nicht weniger als 28,6 Procent Ferrocyankalium gab. Das Cyankalium scheint also gleichsam ausgesaigert zu sein.

Die Anwendung dieses Princips im Großen würde keine Schwierigkeiten haben und ungefähr folgendermaßen auszuführen sein. Ein gußeisernes, aus zwei Theilen bestehendes Gefäß, Fig. 10 (a. f. S.), würde in einen in zwei Etagen getheilten Flammofen so eingemauert, daß die beide Theile verbindenden Flantschen in der horizontalen Scheidewand des Ofens säßen. Es würde

nun der untere Theil desselben mit dem Gemenge aus gleichen Theilen möglichst stickstoffreicher, thierischer Rohmaterialien und Pottasche, der obere mit einem solchen aus

Fig. 10.



Pottasche und 40 bis 50 Procent thierischer Kohle, erhalten durch Verkohlung der stickstoffärmsten Rohmaterialien, beschickt, darauf die Flamme zunächst in den oberen Theil des Ofens, nach einiger Zeit von da auch in den unteren Theil und endlich erst in den unteren, dann in den oberen Theil des Ofens geleitet, was durch geschickt vertheilte Schieber, jedenfalls aber durch eine Gasfeuerung leicht zu erreichen wäre. Die Vortheile dieser Anordnung liegen auf der Hand; es würden nämlich: 1. alle complicirten Röhrenverbindungen wegfallen, da die Erzeugung und Verwendung der Gase aus den Rohmaterialien in demselben Gefäße geschieht; 2. diese Gase absolut gezwungen sein, ihren Weg mitten durch die schmelzende Masse zu nehmen; 3. mit einer Operation sowohl die gasförmigen Producte als die rückständige Kohle verwerthet werden, während bei einer getrennten Verkohlung die verkohlten Stoffe in einer besonderen Arbeit nach dem alten Verfahren verarbeitet werden müßten; 4. würden auch die geringsten Rohmaterialien mit Vortheil verarbeitet werden können.

Daß man im oberen Theile auch bloß Holzkohlen anwenden könne, ist selbstverständlich. Das Füllen geschieht durch eine Oeffnung in der Decke mit Hülfe eines Sturzes von Eisenblech; das Entleeren mittelst eines geeigneten Schöpfers, oder durch ein Abstichloch am Boden. Die Gase würde man am einfachsten frei in den Ofen ausströmen und daselbst verbrennen lassen. Jedenfalls dürfte es zweckmäßig sein, einen oder vielmehr zwei Rührapparate anzuwenden, von denen der obere mit einer hohlen Achse zu versehen ist, durch welche die des unteren durchginge, um so die Rührer nach Belieben einzeln in Bewegung setzen zu können.«

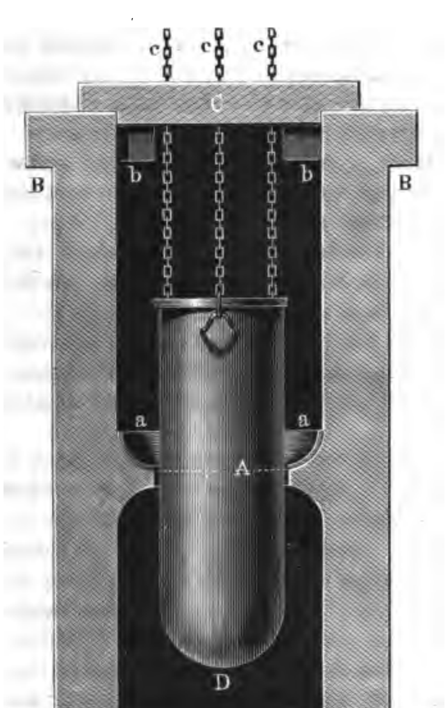
Diesem folgt die Beschreibung eines auf gleichen Principien beruhenden zweiten Apparates: »Ein sehr einfacher Apparat hierzu (zur weiteren Prüfung dieses Verfahrens) bestände aus Folgendem:

1. einem gußeisernen Cylinder (unten geschlossen, oben offen) von etwa $1^1/_2$ Fuß Länge und 5 Zoll Durchmesser;

2. einem gewöhnlichen Tiegelofen von 11 bis 12 Zoll Durchmesser mit einem ringförmigen Rost, durch den sich der Cylinder auf- und niederbewegen ließe. Die Anwendung ist selbstverständlich. Dieses Princip könnte wohl auch im Großen angewendet werden, indem man die allmälige Hebung durch einen Krahn bewirkte; die Einrichtung des Ofens würde dadurch bedeutend vereinfacht.

Wir fügen die Skizze eines derartigen Ofens bei, der uns wesentliche Vortheile vor der ersten Idee zu haben scheint. Fig. 11 *A* das gußeiserne Schmelzgefäß, *B* der runde Schachtofen, *aa* Füchse von der dahinter liegenden Feuerung, *bb* Füchse, die nach der Esse führen. *D* Gewölbe unterhalb des Ofens, *ccc* Ketten, an denen das Schmelzgefäß hängt; sie würden zweckmäßig durch eine Hebevorrichtung bei *D* ersetzt werden. Ein Rührer läßt sich leicht anbringen.«

Fig. 11.



Von diesen hier in Vorschlag gebrachten Apparaten lassen sich unläugbar günstige Resultate in Betreff der zu erzielenden Ausbeute an Cyankalium (resp. Blutlaugensalz) erwarten, doch setzen sich der Anwendung des ersteren der hohe Anschaffungspreis desselben und die Schwierigkeit seiner völligen Reinigung von der Schmelzmasse, selbst wenn derselbe mit einer Abstichöffnung versehen wäre, entgegen. Wenn man weiß, daß ebenso durch den Einfluß des directen Feuers von Außen, noch mehr durch die Bestandtheile der Schmelze im Innern, immer zumal der untere Theil des Schmelzkessels einer fortschreitenden Zerstörung in seiner Masse ausgesetzt ist, so stellt sich jedenfalls dem Praktiker die mit dem Untauglichwerden des Kessels stets Hand in Hand gehende theilweise Zerstörung des Feuerraumes, wie sie aus beistehender Zeichnung zu befürchten steht, und des-

sen jedesmalige Erneuerung als eine schwer zu beseitigende und die Einführung dieses Schmelzapparates wenig fördernde Schwierigkeit entgegen, der sehr complicirten und practisch kaum ausführbaren Rührvorrichtung nicht zu gedenken.

Der zweite Apparat in Fig. 11 imponirt durch seine Einfachheit und verspricht bei gut construirter Feuerung die günstigsten Resultate; als einzige Schwierigkeit bei seiner Anwendung stellt sich die Entleerung desselben entgegen; es dürfte sich jedoch auch diese Befürchtung durch Vorrichtungen beseitigen lassen, mittelst welcher der Schmelzinhalt durch Neigung des aus der Feuerung gehobenen Kessels ausgegossen werden könnte. Daß sich durch Verlängerung dieses Apparates und Entfernung der in der Zeichnung dem directen Flammenfeuer preisgegebenen Ketten aus dem Feuerraum eine längere Haltbarkeit derselben und eine größere Sicherheit in deren Handhabung erzielen ließe, steht zu erwarten.

Mit diesem Vorschlage ist aber des in Brunquell's Abhandlung einleitend hervorgehobenen und als hauptsächlichste Verlustquelle erachteten Aufwandes an Pottasche (als Flußmittel) in sehr untergeordneter Weise abhelfend gedacht; im Gegentheil setzt die Flüssigkeit des oberen, zur Cyanbildung aus den im unteren Schmelzraume entweichenden Ammoniakdämpfen bestimmten Gemisches von Pottasche und Kohle eine nicht unbedeutende Menge der ersteren voraus, sollen die Gase im Stande sein, diese Masse zu durchdringen; und ist diese geschmolzene Schicht nicht eine ziemlich hohe, so steht wohl auch hier noch ein nicht unbedeutender Verlust an verwerthbarem Stickstoff zu befürchten.

Hinsichtlich dieses Punktes glaubt nun Dr. Karmrodt durch eine neue Darstellungsweise des Blutlaugensalzes beim geringsten Aufwand von Pottasche den Anforderungen der Praxis entsprochen zu haben.

Er suchte zunächst zu bestätigen, daß die thierische Kohle den assimilirbarsten Stickstoff enthalte, und die ammoniakalischen Gase, welche beim Schmelzen mit rohen Thierstoffen auftreten, nur in geringem Maße ihren Stickstoffgehalt zur Cyanbildung verwenden.

»Es wurde eine Schmelze gemacht von bester Hornkohle. Nachdem dieselbe beendet war, wurde eine Probe davon ausgeschöpft, mit aller Vorsicht durch Auflösen und Digeriren derselben mit Wasser die Bildung des Blutlaugensalzes bewirkt und dasselbe genau bestimmt. Dieser Schmelze wurde nun gleich nach Ausschöpfen der Probe noch ein Gemenge von Holzkohle und 50 Pfund trocknem kohlensaurem Ammoniak in etwa 20 Portionen zugesetzt. Nachdem wieder eine Probe aus dem Schmelzofen genommen und das Cyankalium in Blutlaugensalz übergeführt worden, ergab es sich, daß nur eine sehr geringe Menge (kaum 1/2 Procent) Blutlaugensalz mehr gebildet war. Derselbe Versuch wurde mehrmals mit Variationen, aber unter gleich ungünstigen Resultaten, wiederholt. Die ammoniakalischen Gase können im Schmelzofen nur in sehr geringer Menge zur Cyanbildung beitragen, weil der heftige Zug des Ofens (es ist hier von dem Schmelzproceß in offenen Schalen die Rede) ihnen keine Zeit verstattet, assimilirt zu werden.«

Um zu beweisen, daß sowohl kohlensaures Ammoniak als auch die ammoniakalischen Gase, welche bei der Verkohlung von Thierstoffen auftreten, Cyan bilden können, beschreibt Dr. Karmrodt folgende kleine Versuche:

»Funfzig Theile erbsengroße Holzkohlenstückchen wurden mit einer Lösung von 40 Theilen Pottasche imprägnirt und nach dem Zumischen von 30 Theilen feiner Eisenfeile zur Trockne gebracht. 50 Gramm dieses Kohlenkalis wurden in einem weiten Büchsenlaufe bis zum heftigen Rothglühen erhitzt und das Gas von 25 Grammen trocknem kohlensaurem Ammoniak darüber geleitet, welches in dem verlängerten Theile des Büchsenlaufes befindlich war. Nachdem keine Gase mehr aus dem Rohre entwichen (unter diesen befand sich Ammoniak), wurde die Oeffnung verschlossen und das Feuer entfernt. Nach dem Behandeln des Rohrinhaltes mit Wasser u. s. w. erhielt ich 5,5 Grm. Blutlaugensalz. Ein zweiter, ebenso ausgeführter Versuch ergab 4,75 Gramm, ein dritter 5,2 Gramm, ein vierter 6 Gramm reines Blutlaugensalz. 25 Gramm kohlensaures Ammoniak mit 22 Procent Stickstoff hätten liefern sollen: 27,5 Gramm Blutlaugensalz, lieferten aber im Mittel nur 5,36 Gramm; es wurde also auch hier nur $1/_5$ des ganzen Stickstoffgehaltes zur Cyanbildung verwendet.

In demselben Apparate wurden die Verbrennungsproducte von 29 Grm. reiner Schafwolle über ebenso wie oben bereitetes Kohlenkali geleitet.

Aus den Gasen erhielt ich nach dem Behandeln des Rohrinhaltes mit Wasser ꝛc. 12,27 Procent Blutlaugensalz; die rückständige Kohle wog 9,67 Grm. und gab beim Schmelzen mit Pottasche im bedeckten Eisentiegel 3,97 Procent Blutlaugensalz; in Summa wurden 16,24 Procent erhalten, während bei 16 Procent Stickstoffgehalt der Wolle 80 Procent Blutlaugensalz erzielt werden sollten. Es kam also auch hier nur $1/_5$ des Stickstoffs zur Wirkung.

In einem anderen Versuche wurden 29 Grm. Wolle mit 7,25 Grm. Pottasche gemengt, und deren Verkohlungsproducte über stark rothglühendes Kohlenkali geleitet.

Aus den Gasen wurden nur . . .	4,62 Procent,
aus der rückständigen Kohle . . .	10,45 »
	15,07 Procent

Blutlaugensalz erhalten; demnach wurde auch hier nur $1/_5$ des Stickstoffs verwerthet.

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen:

1. daß ammoniakalische Gase Cyanbildung bewirken können, wenn sie in guter Rothglühhitze mit Kohle und kohlensaurem Kali zusammentreffen;

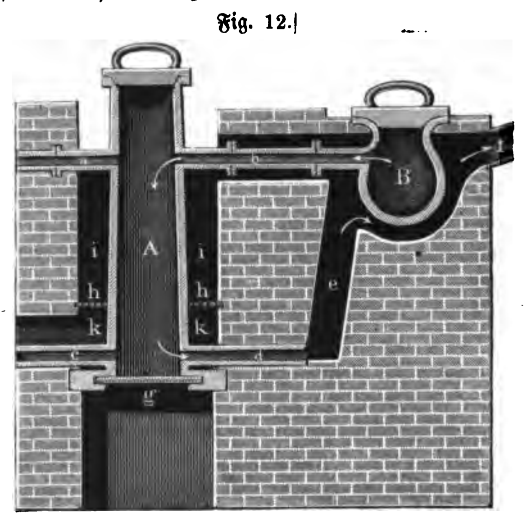
2. daß die Gase der für sich verkohlten Stoffe, über glühendes Kohlenkali geleitet, mehr Cyankalium bilden, als wenn die Thierstoffe mit einem gewissen Antheile Pottasche gemengt zum Verkohlen gebracht werden;

3. daß die Kohle, welche beim Verkohlen thierischer Stoffe für sich resultirt, weniger Cyankalium giebt, als wenn sie mit einem gewissen Antheile Pottasche gemengt zum Verkohlen gebracht wird, um sie später in der oben beschriebenen Weise mit Pottasche zu verschmelzen.

Auf Grund dieser Resultate versuchte es Dr. Karmrodt, den Bildungsproceß des Cyankaliums aus den ammoniakalischen Verkohlungsgasen mit dem Schmelzproceß der rückständigen Kohle zu combiniren und construirte folgenden Ofen:

An ein 4 Fuß langes, an beiden Enden offenes, einen Zoll starkes gußeisernes Rohr *A* (Fig. 12) — das Glührohr — von 6 Zoll innerem Durchmesser, welcher nach unten hin etwas zunimmt, sind vier Rohre *a b c d* von 2 Zoll innerem Durchmesser und 15 Zoll Länge angegossen. Das eine Ende des Rohres *b* ist mit einer Flantsche versehen, vermittelst welcher es mit einem birnförmigen Gefäße, dem Verkohlungsgefäße *B*, von ungefähr 1 Fuß lichter Weite verbunden ist. Das senkrecht unter diesem Rohre angegossene Röhrenstück *d* mündet in einen gemauerten Canal *e*, welcher vor dem Verkohlungsgefäße in den Feuerabzugscanal *f* mündet. Die beiden dieser an dem Glührohre diametral gegenüberliegenden Rohre *a* und *c* dienen zum Reinigen der beiden anderen Rohre und sind gewöhnlich durch eiserne mit Lehm verstrichene Bolzen verschlossen. Das Glührohr sowohl wie der Verkohlungskessel müssen beide luftdicht durch Deckel verschlossen werden können. An dem unteren Ende des Glührohres ist ein viereckiger Rahmen angegossen, in dessen Nuthen ein Schieber *g* sich horizontal bewegen läßt; ungefähr 1 Fuß hoch über dem Schieber umgiebt ein ringförmiger Rost *h* den Cylinder. Wenn dieser mit Kohlenkali gefüllt ist, so beginnt die Feuerung mit Holzkohlen, und wenn durch einen eisernen Deckel die Feuerung *i* oben geschlossen ist, geht der Feuerabzug durch den Canal, in welchem das Verbindungsrohr *b* des Verkohlungsgefäßes *B* freiliegt, so daß sowohl diese Verbindungsröhre als der Verkohlungskessel durch die abziehende Flamme zur schwachen Rothgluth erhitzt wird. Ist der Inhalt des Cylinders *A* im lebhaften Rothglühen, so bringt man in das Gefäß *B* die zu verkohlenden Thierstoffe und verschließt den Deckel mittelst Lehm luftdicht. Die aus letzterem austretenden Gase werden nun unter einem gewissen Drucke durch den Cylinder *A* nach unten gepreßt und entweichen durch das Rohr *d* in den Feuercanal, wo sie entzündet das Verkohlungsgefäß *B* noch mehr erhitzen. Die abziehende Wärme strömt durch den Abzugscanal *f*, um unter Abdampfgefäße geleitet zu werden. Der unangenehme Geruch der Verkohlungsgase war in keiner Weise bemerkbar; die Operation dauerte $^3/_4$ bis $^5/_4$ Stunden.

Fig. 12.



Nach Beendigung derselben wird der Schieber *g* aufgezogen und der Inhalt des Rohres fällt nun in ein darunter gestelltes, gut verschließbares Gefäß von Eisenblech und wird, nachdem er erkaltet, nach und nach in kaltes Wasser gegeben; letzteres wird hierauf auf 75° bis 80° C. erhitzt und der unlösliche Rück-

stand durch ein Sieb von der Lösung getrennt, welche hierauf verdampft wird. Die ausgewaschene Kohle wird entweder verfeuert oder zur Darstellung von Kohlenkali von Neuem verwendet. Letzteres wird bereitet, indem man in einem eisernen Kessel 20 Theile gute russische Pottasche in dem halben Gewicht Wasser löst und hierzu den feuchten, aber ausgewaschenen Niederschlag von 8 Theilen Eisenvitriol mit 6 Theilen Pottasche (d. i. kohlensaures Eisenoxydul mit Eisenoxydhydrat) giebt. Zu diesem Gemenge werden 30 Theile haselnußgroße Holzkohlenstückchen gebracht, und die ganze Masse bei mäßigem Feuer gut getrocknet. Coaks hätten vielleicht einige Vorzüge vor den Holzkohlen, allein sie waschen sich schwerer aus und geben keine verwerthbare Asche. Das schwefelsaure Kali, welches man bei der Zersetzung des Eisenvitriols erhält, findet in der Alaunfabrikation Anwendung.

Hierbei resultirten folgende Zahlenwerthe:

1. Bei Anwendung von 3 Pfund rohem kohlensaurem Ammoniak mit 21 Procent Stickstoff wurden erhalten:

	Blutlaugensalz:	Stickstoffprocente:	Ungefähre Werthzahl:
I. Versuch	32 Loth	31,74	$^1/_3$
II. »	40 »	39,68	$^2/_5$
III. »	36 »	35,71	$^1/_3$

Daß bei diesen Versuchen mehr Stickstoff assimilirt wurde, als bei den oben beschriebenen Versuchen im Büchsenlaufe, mag seinen Grund darin haben, daß hier die Gase, bei größerer Berührungsfläche, unter einem höheren Drucke den Cylinder passirten.

2. Bei Anwendung von Thierstoffen.

Das Kohlenkali zu diesen Versuchen bestand aus 30 Pfund Hornkohle (mit 7 Procent Stickstoff) und 20 Pfund Pottasche. Nach dem Hinzufügen des Eisenoxydulniederschlages aus 8 Pfund Eisenvitriol und 6 Pfund Pottasche wog das getrocknete Gemenge 44 Pfund.

Zu jeder Operation wurden 10 Pfund dieses Kohlenkalis verwendet und darüber wurden die Gase von 3 Pfund Horn geleitet.

Der hier angewendete Stickstoff betrug 30,59 Loth und hätte 4,78 Pfund Blutlaugensalz liefern sollen. Statt dessen resultirten

	Blutlaugensalz:	Ungefährer Werth:
I. Versuch	49,3 Loth	$^1/_3$
II. »	42,5 »	$^1/_3$
III. »	45,6 »	$^1/_3$

Die in dem Verkohlungsgefäß rückständige Kohle lieferte noch 6,55 Loth Blutlaugensalz durch Schmelzung.

3. Bei Anwendung von 9 Pfund Horn mit 30 Pfund Kohlenkali aus Holzkohle wurden 21,10 Loth Stickstoff zur Blutlaugensalzbildung verwendet, während 46,08 Loth Stickstoff verwerthbar waren; es war also hier ziemlich die Hälfte zur Blutlaugensalzbildung nutzbar gemacht worden.

Obgleich nun diese Methode noch nicht das Gepräge der Vollkommenheit hat, so ist doch aus dem Verfahren zu entnehmen, daß sie vor der Schmelzmethode viele Vorzüge hat:

1. Es wird ein weit größerer Theil des Stickstoffgehaltes nutzbar gemacht;

2. die Mutterlaugensalze werden weniger verunreinigt, als beim Schmelzverfahren;

3. es gehen so gut wie keine Kalisalze verloren;

4. es sammeln sich nicht große Mengen von Rückständen an.

Ein solcher Ofen producirt täglich 24 Pfund Blutlaugensalz, so daß bei vier solchen Apparaten von etwas größerer Dimension täglich 1 Centner Blutlaugensalz producirt werden könnte.«

Zur Wiedergabe des von Dr. Karmrodt Veröffentlichten können hier den Verfasser nur die ungünstigen Resultate, wie sie im Ganzen genommen erzielt wurden, veranlassen; denn auch diese können, so wie der in Vorschlag gebrachte Apparat, nur dazu dienen, Praktiker von Versuchen ähnlicher Art zurückzuhalten, und dadurch indirect von Vortheil für die Technik werden.

Es ist der von dem Autor vorgeschriebene Weg des Ueberleitens der Verkohlungsgase über mit Pottasche getränkte Holzkohlen ein schon vielfach betretener und immer wieder verlassener, zu welchem von Neuem zurückzukehren hiermit ein- für allemal und zwar aus folgenden Gründen gewarnt werden muß:

Das über glühende Kohlen geleitete Ammoniak wird in Cyanammonium umgewandelt, welches, mit glühendem Kaliumoxyd oder Pottasche in Verbindung gebracht, sich umsetzen kann in Cyankalium und kohlensaures Ammoniak. Dies setzt schon einen Verlust an Stickstoff voraus, der mit der Oberfläche der Kohlenschicht abnehmen kann. Zum Behufe dieser Umbildung muß aber die Pottasche wenigstens geschmolzen sein und wird in diesem Zustande die Kohle mit einem Ueberzuge flüssigen Salzes überkleiden, welches dem Ammoniak einen nur geringen Zutritt zur glühenden Kohle gestattet; es wird, mit einem Worte, die Umsetzung eine vom Zufalle abhängige sein; denn ist der Pottasche viel, so wird wenig Ammoniak zersetzt, ist derselben zu wenig, so wird viel Cyan verloren.

Noch fraglicher stellt sich aber hier der Zusatz von Eisen oder Eisenoxydul heraus. Als Eisenoxydul oder Eisenoxyd wirkt dasselbe auf das sich bildende Cyan in keiner Weise ein, höchstens, daß es auf Kosten desselben reducirt und in Stahl verwandelt würde; wird es reducirt, so zersetzt es das Cyan und zerstört dessen Verbindungen. Es verhält sich ja hier ganz anders, wie in der Schmelze, wo es sofort in Schwefeleisen übergeht und in dieser Form den Cyankaliumbildungsproceß in keiner Weise beeinträchtigt.

Wie steht es endlich mit dem Aufwande an Brennmaterial? — Ist auch nicht zu läugnen, daß die Verkohlungsgase unterstützend auf die Verkohlung selbst einwirken, so ist andererseits auch zu erwarten, daß das anderthalbstündige Glühen eines Eisencylinders von angegebenen Dimensionen ziemlich ebenso viel Brennmaterial consumire, als der Werth des aus einer Operation erzielten Blutlaugensalzes (im günstigsten Falle 2 Pfund) beträgt.

Es treten also der Ausführung dieses Verfahrens, abgesehen von dessen Unzulänglichkeit in wissenschaftlicher und praktischer Hinsicht, zu große Dimensionen der Apparate, gegenüber den verwendeten Rohmaterialien und der erzielten Ausbeute, entgegen.

Blutlaugensalzfabrikation auf nassem Wege. Dennoch darf der Gedanke, das durch Ueberleiten von Ammoniak oder ammoniakalischen Gasen über glühende Kohlen resultirende Cyanammonium zur Blutlaugensalzbildung zu verwerthen, nicht aufgegeben werden, und um so willkommener erscheint uns der in Brunquell's trefflicher Arbeit gemachte dritte Vorschlag, welcher ein Verfahren bekannt macht, nach welchem das auf obige Weise erzielte Cyanammonium zur Blutlaugensalzbildung auf nassem Wege verwerthet wird. Es fallen durch dasselbe der schon mehrfach erwähnte Verlust an Pottasche und die mit ihrer Wiedergewinnung als Blausalz verbundenen Kosten hinweg; es ist die Möglichkeit gegeben, die Pottasche durch die bedeutend wohlfeilere Soda zu ersetzen (vorausgesetzt, daß sich das Ferrocyannatrium ($2 NaCy + FeCy + 12 HO$) als ein schwer lösliches, leicht verwitterndes Salz in der Praxis gleich bewähren würde). Es können bei diesem Verfahren auch stickstoffärmere Rohstoffe, z. B. Knochen, verwendet werden, und endlich ist es möglich, denjenigen Theil des Ammoniaks, der der Umwandlung in Cyan entgeht, wieder in den Kreis der Fabrikation zurückzuführen.

Aus den mit Herrn Weber aus Münster gemeinschaftlich angestellten Versuchen läßt nun Herr Brunquell folgendes Verfahren hervorgehen:

»Die Verkohlung unterscheidet sich von der jetzt zum Theil üblichen natürlich schon dadurch, daß man zu dem vorliegenden Zweck allen Stickstoff möglichst in Gasform auszutreiben, dort aber eine möglichst stickstoffreiche Kohle zu erhalten suchen muß.

Man verkohlt die Rohstoffe zuerst für sich, so daß man eine leicht zerreibliche Kohle erhält, die man innig mit zu Staube gelöschtem Kalkhydrat mischt und nochmals destillirt. Der Rückstand würde ein treffliches Düngemittel geben.

Die Umwandlung des Ammoniaks in Cyanammonium erfolgt also, indem die Gase durch stark glühende Chamotteröhren streichen, die mit nußgroßen Stücken Holzkohle angefüllt sind. Eiserne Röhren zersetzen im glühenden Zustande das Cyanammonium unter Bildung von Kohlenstoffeisen und sind daher nicht anwendbar.

Je enger und je länger die Chamotteröhren angefertigt werden, desto besser ist es; die von mir versuchten hatten 4 Zoll im Lichten und 6 Fuß Länge. Sehr geeignet für vorliegenden Zweck halte ich die von Crall*) beschriebenen englischen Gasöfen für combinirte Anwendung von eisernen und Chamotteretorten.

Der Verbrauch an Holzkohle ist sehr unbedeutend; es genügt, von Zeit zu Zeit wenig frische nachzuthun. Vor die beiden Enden der Röhren bringt man durchlöcherte Thonscheiben, um das Verstopfen der Zu- und Ableitungsröhren in den eisernen Köpfen zu verhüten. Ehe das Durchleiten der Gase beginnt, ist darauf zu sehen, daß sich die Röhren in voller Gluth befinden; abgesehen von dem Verluste gehen sonst Theerdämpfe unzersetzt durch und verunreinigen die nachfolgende Flüssigkeit; es hängt hier Alles von der richtigen Leitung der Operation ab, und ich verhehle nicht, daß in dieser Beziehung noch manche Erfahrungen zu machen sein werden.

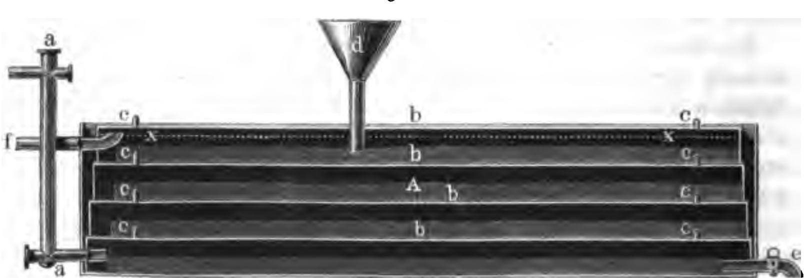
*) Polytechn. Journ. Bd. CXXXI, S. 129.

Die Umwandlung des Cyanammoniums in Blutlaugensalz erfolgt durch Vermittelung des **Eisenvitriols**. Was die praktische Ausführung betrifft, so ist die Schwierigkeit dabei eine vollständige Absorption des Cyanammoniums, also eine möglichst lange Berührung der Gase mit der Eisenvitriollösung, ohne dadurch einen großen Gasdruck zu erzeugen, da einmal, wie die Erfahrung gelehrt hat, die Qualität der Knochenkohle dadurch verschlechtert wird und sodann der Verlust durch Undichtheit der Apparate proportionirt mit dem Gasdrucke wächst.

Ich habe zu diesem Zwecke einen Apparat angewendet, welcher sich durch seine Einfachheit und fast beliebig zu vergrößernde Wirksamkeit für diese und ähnliche Zwecke sehr empfehlen dürfte. Denken wir uns einen Kasten von etwa 6 Fuß Länge, 2 Fuß Breite, 8 Zoll Höhe und in demselben vier flache Kästen von 2 Zoll Randhöhe mit ihrer Oeffnung nach unten gekehrt, einer auf dem anderen aufgestellt, in dem Boden des letzteren abwechselnd auf dem einen, bei dem nächsten auf dem andern Ende der schmalen Seite Ausschnitte angebracht, den Kasten mit Flüssigkeit gefüllt und lassen nun unter der ersten dieser Scheidewände Gas eintreten, so wird sich solches unter derselben zu einer immer größer werdenden Blase (ungefähr wie die Luftblasen unter dem Eise) ausbreiten, bis sie die Oeffnung am Ende des Bodens erreicht hat, durch welche sodann die Gase in einzelnen Blasen aufsteigen, um unter dem zweiten, dritten und vierten Boden dasselbe Spiel zu beginnen. Theoretisch genommen ist fortwährend eine Gasschicht von 4 mal 12 = 48 □'Fuß in Berührung mit der Flüssigkeit und es beträgt die Länge des von den Gasen zurückgelegten Weges 4 mal 6 = 24 Fuß, der Druck aber nicht mehr als eine entsprechende Flüssigkeitssäule von nicht ganz 8 Zoll Höhe. An einem solchen Kasten wären außerdem noch anzubringen: 1. ein Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit; 2. ein etwas unter den Flüssigkeitsspiegel reichender Trichter zum Füllen; 3. ein Ableitungsrohr für das Gas, welches dasselbe nach dem Ofen zur Verbrennung leitet, und in welches man, um Explosionen zu vermeiden, eine mit feinen Drahtnetzen gefüllte Büchse einschaltet. In diesem speciellen Falle, wo sich in der Flüssigkeit ein Niederschlag bildet, ist es allerdings wünschenswerth, zwischen jedem Fache kleine Rührapparate, die durch Stopfbüchsen gehen, anzubringen.

Beschreibung des in Fig. 13 dargestellten Apparates:

Fig. 13.



aa das Gaszuleitungsrohr; *A* der Kasten von Eisenblech; *bb* flache Kästen, ebenfalls von Eisenblech, die Oeffnungen nach unten gekehrt; *cc* Handgriffe zum Herausnehmen derselben; *d* Fülltrichter; *e* Abzugshahn; *f* Ableitungsrohr; *xx* Flüssigkeitsspiegel. Da wo die Röhren *af* in den Kasten einmünden, haben die Seitenwände der Kästen *bb* natürlich entsprechende Ausschnitte.

Endlich würde man statt eines großen besser zwei kleinere Apparate der Art anwenden und zwar so, daß man die Flüssigkeit von dem einen auf den andern brächte, wodurch es möglich würde, den Eisenvitriolgehalt der Flüssigkeit, ohne Cyanammonium zu verlieren, vollständig auszufällen. Die von dem ersten Kasten abfließende Flüssigkeit besteht also eigentlich nur aus schwefelsaurem Ammoniak und suspendirtem Eisencyanür, Eisenoxydulhydrat mit etwas Schwefeleisen. Zur Darstellung von 300 Ctr. Blutlaugensalz sind erforderlich 187,3 Ctr. Cyanammonium; diese verlangen zu ihrer Umbildung 600 Ctr. Eisenvitriol und geben dabei 243 Ctr. schwefelsaures Ammoniak. Durch Absetzen und Filtriren werden beide getrennt; die ziemlich concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (man muß natürlich keine zu verdünnte Eisenvitriollösung nehmen) wird eingedampft und entweder das Salz an Alaunwerke verkauft, oder mit Kalk gemischt den thierischen Stoffen beigemengt, um ebenfalls noch in Cyan umgebildet zu werden; die Waschwasser dienen zur Auflösung neuer Mengen Eisenvitriol. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Pottaschelösung gekocht und so in Blutlaugensalz übergeführt. Der Rückstand endlich wird weggeworfen, oder, wenn man rohe Salzsäure zur Verfügung hat, darin gelöst, um anstatt des Eisenvitriols zu dienen. Die Waschwasser dienen zum Verdünnen neuer Pottaschelösungen; die Mutterlaugen werden ohne Weiteres wieder zu demselben Zwecke angewendet.

Es ist nicht zu läugnen, daß der diesem Verfahren untergebreitete Ideengang die Erwartung günstiger Resultate rechtfertigt, so daß es nur Sache der Praxis ist, denselben zu bestätigen. In dieser Beziehung treten uns zwei störende, von Herrn Brunquell theilweise hervorgehobene Einflüsse entgegen, das sind: erstens die Unhaltbarkeit der Chamotteröhren und zweitens der Brennmaterialaufwand. Die Haltbarkeit der Chamotteröhren kann zweifelsohne wesentlich durch Einschaltung eines Exhaustors zwischen dieselben und den Absorptionsapparat gehoben werden, wie solcher bei den Gasfabriken, in welchen Thonretorten angewendet werden, gebräuchlich ist, und dessen Anwendung zumal dann von Vortheil erscheint, sobald irgend eine billige Triebkraft zur Hand ist. Der Aufwand an Brennmaterial kann durch die gleichzeitige Verwendung der ammoniakfreien Verkohlungsgase nur um sehr wenig herabgedrückt werden und ist jedenfalls, da jedes Atom Ammoniak einen zweimaligen Weg durch die Zersetzungsröhren zu machen hat, ein nicht geringer.

Nichtsdestoweniger ist die Idee eigenthümlich und in ihren Folgerungen reich genug, um praktisch näher geprüft und ausgebeutet zu werden; sie wird in ihren Erfolgen höchst weittragend, sobald es gelingt, nach dieser Methode den Stickstoff der Atmosphäre zur Blutlaugensalzbildung mit Vortheil zu verwerthen.

Blutlaugensalzbereitung aus dem atmosphärischen Stickstoff. Die Idee*), den Stickstoff der Luft zur Fabrikation von Cyanverbindungen heran- **17**

*) Knapp's Lehrb. der chem. Technologie Bd. II.

zuziehen, also dieser Industrie ein Magazin von etwa 10,000 Billionen Centnern des billigsten Rohstoffes zu erschließen, ist etwa funfzehn Jahre alt und durch das Vorkommen von Cyankalium in den Producten der Hohöfen auf den Eisenhütten angeregt worden. Diese Thatsache, von den Praktikern längst beobachtet, ist zuerst von Clark 1837 wissenschaftlich bestätigt worden. Er erkannte das Cyankalium als Hauptbestandtheil eines Salzes, welches aus dem Gestelle eines mit heißer Luft und Steinkohle gespeisten Hohofens der sogenannten Clyde Works in Schottland ausschwitzte. Ein ganz ähnliches, aus Cyankalium, cyansaurem und kohlensaurem Kali bestehendes, mit mehr oder weniger Kohle, Eisen und Kohleneisen gemengtes Salz, welches aus einer Oeffnung über dem Gestell des mit heißer Luft und Holzkohle betriebenen Hohofens in Mariazell abfloß, beschreibt später Redtenbacher (1843), und ein Jahr vorher beobachtete Bromeis das Auftreten von Cyankalium in dem Hohofen von Mägdesprung im Harz. Am ausführlichsten und in der erfolgreichsten Weise haben sich jedoch Bunsen und Plaifair im Jahre 1845 mit dieser Erscheinung beschäftigt. Sie fanden bei ihren Versuchen an einem mit Steinkohle und heißer Luft betriebenen Hohofen der Alfreton-Eisenwerke in England, daß die Cyanbildung in einer bestimmten Region, nämlich unmittelbar über der Eintrittsstelle des Windes, statthabe.

Aus einem an dieser Stelle in die Vorderwand des Gestelles eingebohrten Loche sublimirte mit den hervorströmenden Hohofengasen sehr reichlich Cyankalium. Sie berechneten aus einer ungefähren Bestimmung des Gewichtsverhältnisses, nach welchem Kohlenstoff und Cyankalium in dem Gasstrom enthalten waren, daß der Hohofen in je 24 Stunden wenigstens 377 Pfund Cyankalium produciren müsse, und zogen den Schluß, daß der Stickstoff an jener Stelle unmöglich aus den Steinkohlen oder dem daraus gebildeten Ammoniak, sondern aus der Gebläseluft entnommen sei. Ein Versuch mit einem Gemenge von 2 Theilen Zuckerkohle und 1 Theil reinem kohlensaurem Kali, auf eine Temperatur gebracht, wobei Kalium reducirt wird, gab reichlich Cyankalium, nur wenn Stickstoff, nicht, wenn Kohlensäure darüber geleitet wurde.

Aehnliche Versuche waren indeß von Dessosses, Thompson (1839) und Fownes (1841) schon angestellt worden, die jedoch die Möglichkeit einer Mitwirkung des Stickstoffs aus der Kohle und von Ammoniak nicht ganz ausschlossen. Nachdem die Richtigkeit dieser Ergebnisse von verschiedenen Chemikern, insbesondere von Erdmann, Marchand (1842) und von Wöhler in Zweifel gezogen wurden, bestätigte Riecken neuerdings (1851) durch sehr sorgfältige Versuche, wobei jede Einmischung von Stickstoff aus der Kohle oder von Ammoniak abgeschnitten war, aufs Neue die Beobachtungen von Bunsen. Demnach ist der atmosphärische Stickstoff also fähig, in der Glühhitze mit Kohle und Pottasche zusammengebracht, Cyankalium zu bilden, aber unter der Bedingung, daß die Temperatur die Reductionshitze des Kaliums erreicht, weshalb es von großer Wichtigkeit ist, den Stickstoff nicht kalt, sondern heiß einzuleiten (Riecken). Ist die atmosphärische Luft feucht, so soll dadurch die Bildung von Ammoniak veranlaßt und mittelbar die von Cyankalium befördert werden.

Die Wichtigkeit dieser Sache konnte nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit der industriellen Praxis und den Speculationsgeist zu wecken, und beinahe Schritt für

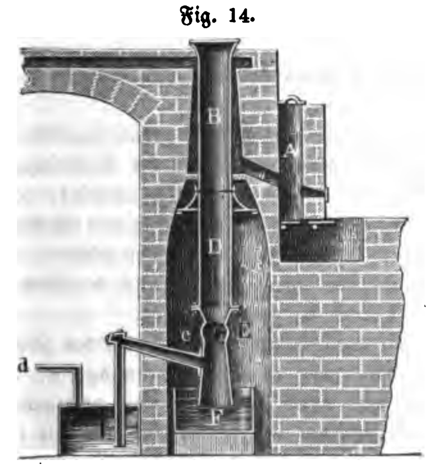
Schritt mit den angeführten Bestrebungen der Wissenschaft suchten Unternehmer die neue Entdeckung auszubeuten. Im Jahre 1843 hatten bereits Possoz und Boissière einen Apparat zu Grenelle construirt, mit dessen Hülfe jährlich mindestens 15,000 Kilogrm. Blutlaugensalz dargestellt werden konnten. Der hohe Preis des Brennmaterials nöthigte dieselben, für ihre Fabrikation eine günstigere Gegend zu suchen. Sie fanden Gelegenheit, ihr Unternehmen 1844 zu Newcastle-upon-Tyne für Rechnung einer englischen Compagnie auszuführen. Possoz brachte es dahin, daß man daselbst zu dem niedrigen Preise von 2 Frcs. pr. Kilogrm. täglich gegen 1000 Kilogrm. reines Blutlaugensalz darstellte, das sich durch seine Reinheit und Schönheit auszeichnete. Das Stickstoffgas wurde nach diesem Verfahren dadurch erhalten, daß man die Luft durch mit alkalisirter Kohle gefüllte, starkglühende Cylinder trieb, welche in Berührung mit Kohle ihren Sauerstoff an dieselbe unter Bildung von Kohlenoxyd abgab.

Armengaud ließ sich im Jahre 1846 für Frankreich ein Verfahren patentiren, mittelst des atmosphärischen Stickstoffs Blutlaugensalz zu fabriciren, welches sich von dem ursprünglichen Verfahren dadurch unterscheidet, daß die Luft mit Wasserdampf gemengt angewendet wird, deren Wassergehalt die Cyanbildung befördern soll.

Eine wesentliche Verbesserung wurde von Bramwell eingeführt, welche darauf beruht, daß die Feuerluft, durch welche der Cylinder erhitzt wurde, durch Oeffnungen in den Wänden in den Cylinder tritt und somit die nämliche Luftmenge zur Heizung und zugleich zur Cyanbildung verwendet wird.

Der von Newton eingeführte und demselben 1843 patentirte Apparat besteht aus einem Generator *A* (Fig. 14), worin durch Verbrennung von Kohle mit atmosphärischer Luft ein Gemenge von Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure erzeugt wird, welches nach der etwa zwei Fuß weiten und zwölf Fuß hohen thönernen Zersetzungsretorte *B* zieht; der größere Theil umspielt diese als Flamme und erhält sie in Weißglühhitze; der Rest geht vermittelst Schlitze oder Oeffnungen durch die Retorte hindurch. Diese ist mit Kohle gefüllt, die man vorher mit Pottaschelösung getränkt und wieder scharf getrocknet hat. Dieses Gemenge verwandelt sich in cyankaliumhaltige Kohle, die in den eisernen Retorteneinsatz *D* hinabsinkt und von da mittelst des sogenannten Extractors *E* (einer vierflügeligen Klappe) in ein Gefäß *F* mit einer Lösung von einem Eisenoxydulsalze fällt. Diese Lösung sperrt den Retortenapparat von unten ab, so daß nur die Gase durch das Rohr *c* seitwärts in einen Wasserbehälter entweichen, der auch dieses absperrt. Die Bewegung der Luft durch den Apparat geschieht durch eine mit *d* in Verbindung

Fig. 14.



stehende saugende Luftpumpe. Der Proceß geht ununterbrochen, so daß die untergezogene Kohle von oben stets durch neue ersetzt werden muß. Die Kohle soll am besten mit 1/4 bis gleichen Theilen kohlensaurem Kali getränkte Holzkohle in haselnußgroßen Stücken sein und der Gang so gehalten werden, daß in der Minute 8 bis 10 Kubikfuß Gas durch den Apparat gehen.

Dieses, sowie das 1845 Mr. Swindel, 1847 Mr. Bramwell und das 1846 Herrn Ertel (aus München) für Frankreich patentirte Verfahren haben es jedoch noch nicht vermocht, diese Methode der Blutlaugensalz- resp. Cyankaliumfabrikation als wahrhaft Gewinn bringend und vortheilhaft in die Industrie einzuführen. Der Temperaturgrad, bei welchem die Cyankaliumbildung unter den erwähnten Verhältnissen von Statten geht, ist ein so hoher, daß der Aufwand im Betriebe ein bedeutender werden muß; die solchen Hitzegraden ausgesetzten Apparate müssen schneller consumirt und häufiger erneuert werden, als es der Vortheil des Verfahrens erheischt, und wird zumal durch dasselbe nicht aller Stickstoff der den Apparat durchströmenden Luftmassen zur Cyanbildung verwendet; ist daher der erhöhte Materialaufwand durch größeren Zeitverlust noch unterstützt, so liegt allerdings die Befürchtung nicht fern, welche Herr Brunquell am Schlusse seiner Arbeit ausspricht, daß hier der atmosphärische Stickstoff den Preis des animalischen in den Rohstoffen beim Schmelzverfahren noch übersteigen muß.

Die Verhältnisse können sich jedoch voraussichtlich günstiger gestalten, sobald man der Cyanbildung die Ammoniakbildung vorausgehen läßt, wie sie aus dem atmosphärischen Stickstoff leichter als die erste zu bewerkstelligen ist und worüber ich schon vor sechs Jahren Versuche angestellt habe, die, obgleich sie in Folge der mangelhaften Apparate keine gleichmäßigen Resultate lieferten, doch die Möglichkeit der Ammoniakgewinnung ziemlich zur Gewißheit machten.

18 **Ammoniakbereitung aus der Atmosphäre.** Ich bewerkstelligte dieselbe unter folgenden Voraussetzungen:

Das Kalkhydrat giebt bei der Rothglühhitze sein chemisch gebundenes Wasser wieder ab, welches im Momente des Freiwerdens leichter als der Wasserdampf durch geringe chemische Einflüsse spaltbar ist, so daß es möglich erscheint, daß, wenn mit diesem im statu nascendi befindlichen Wasser ein Gemisch von Stickstoff und Kohlenoxyd in Berührung kommt, sich letztere Gase in die Bestandtheile des Wassers unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure theilen nach der Formel:

$$N + 3\,CO + 3\,HO = NH_3 + 3\,CO_2.$$

Treten also die Atmosphärengase mit Wasserdampf gesättigt über das seines Wassers befreite Calciumoxyd, so tritt eine neue chemische Spannung ein; die Verwandtschaft des letzteren zum Wasser wird durch die Temperatur aufgehoben, das Wasser selbst aber über der Kalkschicht in einen erregten Zustand, wie wir ihn beim Ozon finden, übergeführt und dadurch dem Einfluß des gleichzeitig vorhandenen Stickstoffs und Kohlenoxyds zugänglich gemacht, so daß, wenn man ein Gemisch von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf über glühendes Kalkhydrat gehen läßt, sich Ammoniak und Kohlensäure bilden können. Diese vielleicht etwas gewagte Theorie zu Grunde legend, leitete ich atmosphärische Luft durch eine mit frisch ausgeglühter Holzkohle gefüllte, glühende Eisenröhre und die aus

derselben tretenden Gase durch ein Gefäß mit kochendem Wasser, so daß sie mit Wasserdampf gemischt in ein dicht dahinter befindliches mit Kalkhydrat gefülltes Porzellanrohr traten. Bei diesem Verfahren bemerkte ich sehr deutlich, daß, sobald ich dem Porzellanrohr eine zwischen Dunkel- und Hellrothglühhitze liegende Temperatur ertheilte, das Ammoniak in bedeutenden Quantitäten zum Vorschein kam, so daß ich einmal aus 15 Kubikfuß Luft 16 Grm. Salmiak erhielt; sobald jedoch die Temperatur den genannten Grad überstieg, oder unter denselben herabtrat, wurde die Ammoniakentwickelung sehr schwach und hörte auf; diese zweifelhaften Resultate und die Hoffnung, sicherere Verhältnisse aufzufinden, hielten mich zu jener Zeit von der Veröffentlichung ab.

Ich biete sie daher auch nur unter der Voraussetzung, daß sie als ein Fingerzeig betrachtet werden und auf ihnen von anderer Seite und unter vielleicht günstigeren Verhältnissen fortgearbeitet werden möge.

Es setzt das Verfahren, sobald es sich constatirt, von selbst einen geringeren Materialaufwand voraus und würde, mit der Brunquell'schen Blutlaugensalzbereitung auf nassem Wege in Einklang gebracht, die Aufgabe der Verwerthung des atmosphärischen Stickstoffs gewiß um einen großen Schritt ihrer Lösung näher führen.

Eigenschaften. Das gelbe Blutlaugensalz *) krystallisirt im quadratischen System und bildet größtentheils Quadratoctaëder mit abgestumpfter Hauptaxe oder quadratische Säulen, in welchen die Länge einer Nebenaxe zur Hauptaxe = 1 : 1,768; die Endkanten bilden einen Winkel von 97° 56′, die Seitenkanten Winkel von 136° 24′; am gewöhnlichsten erscheinen Krystalle von der beistehenden Form (Fig. 15). Die Krystalle enthalten 3 Atome Krystallwasser = 12,8 Proc., von welchen 2 Atome bei 120° C., das dritte bei höherer Temperatur entweicht. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Theile des Salzes, bei 100° C. 50 Theile auf. Beim Glühen unter Luftabschluß entweicht Stickgas, es bildet sich Cyankalium und reines Kohlenstoffeisen, FeC_2 (Regnault); bei Luftzutritt entsteht cyansaures Kali. 19

Fig. 15.

Das Ferrocyannatrium krystallisirt mit 41 Proc. Krystallwasser, verwittert sehr schnell und eignet sich, da die Hälfte der Transportkosten dem Krystallwasser anheim fallen würde, im krystallisirten Zustande nicht zur Consumtion. Da es aber im entwässerten Zustande eben so bequem in den Handel gebracht werden kann, da der Preis der Soda 1/3 niedriger als der der Pottasche; da ferner, wegen des niedrigen Atomgewichtes des Natriums, 54 Theile Soda denselben Effect im Schmelzproceß äußern, als 70 Theile Pottasche, so dürfte wohl die Fabrikation des Ferrocyannatriums oder eines Doppelsalzes von (3 NaCy + KCy + 2 FeCy + 14 HO), welches leicht krystallisirbar ist, den Praktikern empfohlen werden und es sich verlohnen, vortheilhafte Bereitungsweisen aufzusuchen.

---

*) Kopp, Lehrbuch der Krystallographie.

Das gelbe Blutlaugensalz bringt in der Lösung der Metallsalze Niederschläge hervor, die sich durch ihre Farben auszeichnen und deshalb für das Metall charakteristisch sind; es tritt bei der Bildung derselben jederzeit das Alkalimetall aus der Cyanverbindung und an dessen Stelle das in Lösung befindliche Schwermetall, mit dessen Säure sich das Alkali vereinigt, so daß z. B. durch Kupfervitriol ein Niederschlag von rother Farbe entsteht, dessen Bildung und Zusammensetzung folgender Formel entspricht:

$$(2\,KCy + Fe\,Cy) + 2\,(CuO \,.\, SO_3) = 2\,(KO \,.\, SO_3) + (2\,CuCy + FeCy).$$

Sehr häufig enthalten die so gebildeten Niederschläge noch bestimmte Antheile Blutlaugensalz eingeschlossen, wie dies zumal bei dem Eisenniederschlage (s. Berlinerblau) nachgewiesen worden ist.

20 **Rothes Blutlaugensalz.** Leitet man in eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz Chlorgas und erhitzt darauf zum Kochen, so bildet sich ein grüner Niederschlag, aus welchem sich beim Erwärmen mit Salzsäure etwas Eisenoxyd löst und der Niederschlag dann die Formel hat:

$$Fe\,Cy + Fe_2Cy_3 + 4\,HO.$$

Wird jedoch die Einwirkung des Chlorgases nur so weit fortgesetzt, bis Eisenoxydsalzlösungen nicht mehr mit blauer Farbe niedergeschlagen werden, so tritt eine Zersetzung in der Weise ein, daß 1 Atom Kalium aus 2 Atomen Blutlaugensalz austritt und sich mit Chlor zu Chlorkalium verbindet, während das freigewordene Cyan dem Cyaneisen einverleibt wird nach der Formel:

$$\left.\begin{array}{l}2\,KCy + FeCy\\ 2\,KCy + FeCy\end{array}\right\} + Cl = KCl + (3\,KCy + Fe_2Cy_3),$$

oder nach Liebig:

$$2\,[K_2\,(Fe\,Cy_3)] + Cl = KCl + [K_3\,(Fe_2\,Cy_6)].$$

Wittstein empfiehlt: 2 Theile gelbes Blutlaugensalz in 20 Theilen Wasser zu lösen und einen mäßigen Strom Chlorgas, aus 3 Theilen Salzsäure von 1,30 specif. Gewicht und 1 Theil Braunstein entwickelt, einzuleiten. Um die Einwirkung des Chlors gleichmäßig zu gestalten, muß die Flüssigkeit während der Entwickelung gut umgerührt werden; auch erscheint es vortheilhaft, die während des Einleitens sauer werdende Flüssigkeit mit Kali nach und nach zu neutralisiren, weil die sich gleichzeitig bildende Salzsäure zersetzend auf die lösliche Cyanverbindung einwirkt.

Man hat daher, um den Einfluß der sich bildenden freien Säure durch deren sofortige Entfernung zu beseitigen, vorgeschlagen, das Chlorgas über entwässertes, trocken erhitztes gelbes Blutlaugensalz strömen zu lassen, bis dasselbe eine rothbraune Farbe angenommen hat; die vorhergehende Entwässerung schließt die Möglichkeit der Salzsäurebildung an sich schon aus, und es soll bei dieser Bereitungsweise ein gleichmäßigeres Product erzielt werden. Dem Chlor analog wirkt das Ozon und die Hyperoxyde von Wasserstoff, Blei und Wismuth, auf deren Verhalten Schönbein eine Darstellungsweise des rothen Blutlaugensalzes

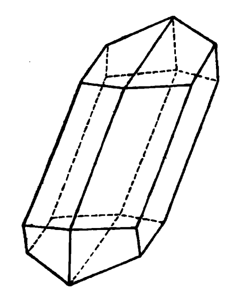
mittelst Wismuthhyperoxyd gegründet hat; man bringt zu dem Ende eine hinreichende Menge Superoxyd mit einer siedenden Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammen und rührt kräftig um; die Ueberführung in rothes Blutlaugensalz erfolgt in kürzester Zeit unter Bildung von Kaliumoxyd und Monoxyd des Metalles nach der Formel:

$$2\,(2\,KCy + FeCy) + \underset{(PbO_2)}{BiO_2} = (3\,KCy + Fe_2Cy_3) + \underset{(PbO)}{BiO} + KO.$$

Da das freie Kali in der Wärme zersetzend auf das gelöste Cyanid einwirkt und die Rückbildung von gelbem Blutlaugensalz veranlaßt, so leitet man während der Reaction einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit.

Man erhält aus 100 Theilen des gelben Salzes 74 bis 75 Theile rothes, eine Ausbeute, wie sie bei der Behandlung mittelst Chlor nie erzielt wird. Die Leichtigkeit, mit welcher Blei- und Wismuthoxyd wieder in Hyperoxyde umgewandelt werden können, sowie die gleichzeitige Gewinnung von kohlensaurem Kali, welches das Chlorkalium im Preise übertrifft, und endlich die hohe Ausbeute sprechen für diese Fabrikationsmethode, deren Ausführung im Großen jedoch noch geprüft werden muß.

Fig. 16.



Das nach einer dieser Methoden erhaltene rothe Blutlaugensalz ist frei von Krystallwasser und krystallisirt in monoklinischen Säulen (Fig. 16) mit orthodiagonalen Endflächen, in welchen sich die Axenlängen verhalten = 0,7457 : 1 : 0,5985.

Ein Theil Salz fordert 38 Theile kaltes Wasser zur Lösung; letztere wirkt auf niedere Oxydationsstufen als Oxydationsmittel; mit ätzender Kalilösung gekocht, entwickelt sich Sauerstoff. Dem Lichte ausgesetzt, zersetzt sich das Salz unter Reduction, hauptsächlich, wenn es sich in Lösung befindet. Mit Metalllösungen bilden sich Niederschläge, in welchen das Kalium durch Metall vertreten ist, mit Eisenoxydlösungen entsteht eine grünbraune Färbung; mit Oxydullösungen erzeugt sich die Doppelverbindung ($3\,FeCy + Fe_2Cy_3$), Turnbulls Blau (siehe Berlinerblau).

Cyankalium. Des gelben Blutlaugensalzes bedient man sich ferner, um das in der Galvanotechnik in bedeutenden Massen verwendete Cyankalium zu bereiten. Dasselbe wird nach der Vorschrift Liebig's in folgender Weise am vortheilhaftesten dargestellt: 8 Theile gelbes Blutlaugensalz werden zu einem feinen Pulver zerrieben, in einem eisernen Gefäße über mäßigem Kohlenfeuer vollkommen ausgetrocknet und dann mit 3 Theilen reinem kohlensaurem Kali oder mit $2^1/_3$ Theilen reiner wasserfreier Soda gemischt; das Gemenge wird löffelweise in einen schwach rothglühenden hessischen Schmelztiegel oder gußeisernen Tiegel eingetragen und letzterer so lange im Feuer gelassen, bis Alles fließt und ein hineingetauchter Glasstab oder eiserner Spatel sich mit einer klaren Flüssigkeit überzieht, die beim Erkalten zu einer schneeweißen, nicht mehr gelben Masse

erstarrt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, hebt man den Tiegel aus den Kohlen, hält ihn noch einige Minuten über dem Feuer, damit die in der flüssigen Masse herumschwimmenden schwärzlichen Flocken zu Boden sinken, ohne daß jedoch dieselbe erstarrt, gießt sie von dem Bodensatze in ein blankes eisernes Geschirr klar ab, schlägt sie sogleich nach eingetretenem Erstarren in kleinere Stücke und hebt die Ausbeute, welche 6 bis 7 Theile beträgt, in einem gut verschlossenen Gefäße auf.

Nach Wittstein tritt der Sauerstoff von der Hälfte des Kalis aus der Pottasche an die Hälfte Cyan des Cyaneisens und bildet Cyansäure, welche sich mit der anderen Hälfte Kali zu cyansaurem Kali vereinigt; das entstandene Kalium geht an die andere Hälfte Cyan des Cyaneisens, bildet Cyankalium, das Eisen scheidet sich metallisch aus und die Kohlensäure entweicht theilweise, denn ein großer Theil derselben wird von einem Theile Cyankalium ihres Sauerstoffes theilweise oder gänzlich beraubt und in Folge dessen Kohlenoxydgas gebildet und Kohlenstoffeisen abgeschieden, so daß Wittstein das auf diese Weise erhaltene Schmelzproduct als eine Verbindung von 7 Atomen Cyankalium und 3 Atomen cyansaurem Kali betrachtet. Unstreitig begünstigt auch der Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes die Bildung von cyansaurem Kali, so daß die Menge desselben, je nach der Dauer des Schmelzprocesses, als eine variabele erscheinen muß. Da aber nun die Anwesenheit desselben den Handelswerth des Cyankaliums herabdrückt, so erscheint es wünschenswerth, die Bildung desselben während des Schmelzprocesses möglichst verhindert oder beseitigt zu wissen. Ein Mittel dazu bietet uns unbedingt die thierische Kohle, welche die Reduction des Kaliums begünstigt, die Oxydation desselben verhindert und die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes abhält. Aus dem Grunde möchte der Vorschlag, das obige Salzgemisch mit 1 bis 2 Theilen thierischer Kohle, oder 3 Theilen Hornspähnen zu mischen und in den Tiegel einzutragen, Berücksichtigung verdienen, da voraussichtlich das Product ein reineres und verwerthbareres sein muß.

Ein Theil der geschmolzenen Masse bleibt im Tiegel hängen. Um diese nicht zu verlieren, lauge man denselben mit kaltem Wasser aus, filtrire möglichst schnell und benutze die Solution zur Darstellung der in der Galvanotechnik verwendbaren Cyandoppelsalze.

Das nach obiger Methode angefertigte Cyankalium bildet weiße, feste und auf dem Bruche krystallinische Stücke, welche, sobald man statt Pottasche reine Soda anwendete, auch Cyannatrium enthalten, dessen Wirksamkeit der des Kaliumsalzes völlig gleichkommt. An der Luft zerfließt das Cyankalium unter Zersetzung und Entwickelung von Cyanwasserstoff und kohlensaurem Ammoniak, während im Rückstande kohlensaures Kali bleibt; letzteres Gas rührt von der Zersetzung des cyansauren Salzes her. Die wässerige Lösung färbt sich, in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, braun und setzt eine kohlige Masse ab. Schwärzliche Punkte in dem Salze rühren von metallischem Eisen oder Kohle her; ein röthliches Ansehen deutet auf Schwefelalkalien, welche durch Reduction der die Pottasche oder Soda verunreinigenden schwefelsauren Salze entstanden sind; eine Kupferlösung darf durch die Lösung des Salzes nicht roth gefällt werden, sonst ist unzersetztes Blutlaugensalz vorhanden.

Die Anwendung des Cyankaliums in der Galvanotechnik gründet sich auf die Eigenschaft desselben, die löslichen Metallsalze zunächst in unlösliche Cyanverbindungen umzuwandeln und sich dann mit diesen zu löslichen Doppelsalzen zu verbinden.

Man bereitet sich die Bäder durch Vermischung einer Metallsalzlösung (Goldchlorid, schwefelsaures Silberoxyd, Platinchlorid) mit Cyankaliumlösung aus 1 Theil Cyankalium und 10 Theilen Wasser, bis der entstandene Niederschlag von Cyanmetall völlig verschwunden und die Flüssigkeit durchsichtig geworden ist. Dasselbe Bad kann so zu sagen ins Unendliche benutzt werden, wenn man in dasselbe Platten von dem zu fällenden Metalle tauchen läßt und diese mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung bringt. So wie sich dann aus dem Bade Metall niederschlägt, wird von der Platte desselben Metalles wieder eben so viel am positiven Pole aufgelöst, so daß das Bad eine constante Stärke hat, wenn die Oberfläche der zu überziehenden Stücke nahezu dieselbe ist, wie die der eingetauchten Platten.

Ueber die Bildungs- und Bereitungsweise von Pariser- und Berlinerblau.

Die Grundlage beider Farbensorten bildet die Verbindung ($3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3$), das eigentlich sogenannte Berlinerblau, und es entstehen daraus die verschiedenen Qualitäten, sowie hellere und dunklere Töne durch Zusatz weißer Körper, wodurch die Waare dann auch zu viel niedrigeren Preisen, als der reine Farbstoff, den man doch nicht allemal nöthig hat, hergestellt werden kann. Pariserblau nennt man im Handel alle die Sorten, deren Ansehen auf dem Bruche den der reinsten Farbe eigenthümlichen Kupferglanz noch nicht ganz vermissen läßt.

22

Berlinerblau dagegen enthält den Farbstoff schon so verdünnt, daß der Glanz nicht mehr erscheint und die Bruchfläche ein rein blaues Ansehen hat.

Sollen nun aber diese Farben ihrem Preise entsprechend gut ausfallen, so ist es Hauptbedingung, die größte Aufmerksamkeit der Bildung des reinen Farbstoffes zuzuwenden und diese sowohl in theoretischer als praktischer Beziehung genau zu übersehen, denn man kann wohl auf mehrfache Weise dieselbe richtige Verbindung erhalten, doch haben nicht alle so erzielten Producte für die weitere Verwendung dann gleichen Werth, da verdünntere hellere Farben merkliche Unterschiede bieten und unscheinbar werden, sobald man ein weniger gutes Pariserblau anwendete. Die für den einfachen Versuch gewöhnlich in Anwendung gebrachte Methode der Zersetzung von Eisenoxydsalzen durch Blutlaugensalz ist für die Fabrikation die am wenigsten ergiebige und anwendbare, denn obgleich das Product auch um so besser wird, je verdünnter man die Lösungen der Componenten anwendet, so

geben doch alle diese Niederschläge nicht rein blaue, sondern mehr schwärzliche Töne und filtriren sich auch schwerer, was wieder einen beträchtlichen Rückhalt an Mutterlauge veranlaßt, der auch durch Auswaschen nicht entfernt werden kann und die Farbe hart und schwer zerreiblich macht.

Dann bietet auch der Handel nur ausnahmsweise Oxydsalze dar, so daß man einzig auf die Methode der Fällung des Oxydulsalzes im Eisenvitriol durch Blutlaugensalz und darauf folgende Oxydation des erhaltenen Niederschlages hingeführt wird, und zwar ist diese auch die ausschließlich angewendete.

Der Vitriol dazu muß vor allen Dingen frei sein von Kupferoxydsalz, da dieses mit dem Blutlaugensalze das Ferrocyankupfer, eine rothbraune, unter dem Namen Hatchesbraun bekannte Verbindung, bildet, die dann schon in geringer Menge dem Berlinerblau beigemischt diesem ein schmutziges Ansehen giebt. Eigenthümlich ist hierbei eine von J. W. Slater bemerkte (und zuerst in der Chimical Gazette 1855, p. 113, dann in Dingl. polyt. Journ. Bd. 138, S. 319 bekannt gemachte) Erscheinung, daß eine Beimischung von Kupfervitriol zum Eisenvitriol, die noch nicht dessen eigenes Gewicht erreicht, einen Niederschlag erzeugt, der nicht wie gewöhnlich hellblau, fast weiß, sondern augenblicklich dunkelblau, wenn auch nicht besonders schön ist. Ist mehr Kupfervitriol vorhanden, so fällt bei vorsichtigem Zusatze das Ferrocyankupfer zuerst aus.

In einem Gemisch der Oxydsalze zeigen sich beide Niederschläge stets getrennt.

Sollte in dem Vitriol Kupfersalz vorhanden sein, so entfernt man dasselbe vor allen Dingen und zwar am besten, indem man reine Eisenstücke in die Lösung einbringt, bis sich ein neues derselben nicht mehr mit einer Kupferhaut überzieht. Dabei wird zugleich ein etwaiger Eisenoxydgehalt reducirt, der eben auch eher nachtheilig als fördernd auf die Reinheit der Farbe einwirkt.

Ebenso muß man vor der Fällung auf einen etwaigen Gehalt des Blutlaugensalzes an kohlensaurem Kali Rücksicht nehmen und ihn vorkommenden Falles durch Schwefelsäure zersetzen.

Ferner darf man auch die Lösungen nicht concentrirt anwenden, da dieselben verdünnter stets ein besseres Resultat liefern. Gewöhnlich löst man den Vitriol (der sich im doppelten Gewichte Wasser von 10° C. löst) im achtfachen Gewicht kalten Wassers und das Blutlaugensalz (das sich in 4 Theilen Wasser von 10° C. und 2 Theilen von 100° C. löst) in eben derselben Menge heißen Wassers. Die Fällung geschieht unter Umrühren durch abwechselndes Eingießen kleiner Mengen der beiden Lösungen, doch so, daß Vitriol stets im Ueberschuß vorhanden ist, denn auf diese Weise läßt sich die innigste Mischung, die doch Bedingung ist, am besten erreichen.

Der hierbei erfolgende Niederschlag sollte der zunächstliegenden Voraussetzung nach reines Eisencyanür sein, denn:

$$(FeCy + 2\,KCy) + 2\,FeO.SO_3 = 3\,FeCy + 2\,KO.SO_3.$$

Doch da wir in der Cyanfamilie überhaupt verwickelteren Zersetzungen begegnen, so ist auch dieser Fall nicht so einfach und die Constitution des Nieder-

schlages wurde anders gefunden. Derselbe besteht nämlich nach der Annahme von Berzelius*) aus der Verbindung:

$$2\,FeCy + KCy.$$

Um demnach die Bildung des Productes übersichtlicher zu geben, seien zugleich 6 Aequivalente zur Zersetzung angenommen:

$$6\,(FeCy + 2\,KCy) + 6\,FeO.SO_3 = 6\,(2\,FeCy + KCy) + 6\,KO.SO_3.$$

Folgt darauf die Oxydation (am häufigsten durch Salpetersäure) unter Gegenwart einer starken Säure (Schwefelsäure), so zerlegt sich der Niederschlag wieder und zwar durch prädisponirende Wahlverwandtschaft in folgender Weise:

$$6\,(2\,FeCy + KCy) = 9\,FeCy + 3\,(FeCy + 2\,KCy)$$

und diese 9 FeCy geben mit Sauerstoff:

$$9\,FeCy + 3\,O = (3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3) + Fe_2O_3.$$

Das letzte Aequivalent Eisenoxyd wird durch die zugesetzte Schwefelsäure gebunden.

Aus 6 Aeq. Blutlaugensalz und 6 Aeq. Eisenvitriol bilden sich also 6 Aeq. Niederschlag, welche mit 3 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Berlinerblau bilden und 3 Aeq. Blutlaugensalz und 1 Aeq. Eisenoxyd abscheiden, welches wieder an 3 Aeq. einer Säure gebunden werden muß. Diese letzteren ausgeschiedenen Bestandtheile, Blutlaugensalz und Eisenoxydsalz, wiederholen aber dann eine Bildung von Berlinerblau nach der gewöhnlichen Weise:

$$3\,(FeCy + 2\,KCy) + 2\,(Fe_2O_3.3\,SO_3) = (3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3) + 6\,KO.SO_3.$$

Betrachtet man jedoch das relative Verhältniß dieser Materialreste dabei, so zeigt sich, daß weniger Eisenoxydsalz vorhanden ist, als erforderlich wäre, um sämmtliches vorhandene Blutlaugensalz zu zersetzen, und insofern entsteht bei dieser Methode stets ein Verlust, wenn man die Vitriolmenge nicht mit Rücksicht hierauf etwas vergrößert, und dies ist um so eher auszuführen, als gerade der Vitriol im Gegensatz zum Blutlaugensalze bedeutend billiger ist, man also eher davon Ueberschuß geben, als einen Verlust an Blutlaugensalz zulassen kann. Daß auch auf die Bildung von Cyanwasserstoff durch Einwirkung der Schwefelsäure und Salpetersäure auf das Blutlaugensalz bei der unter Kochen vorgenommenen Oxydation als schädlichen Umstand hingewiesen wird, ist wohl überflüssig, denn es wird sich schon ohnehin Niemand den zugleich auftretenden Dämpfen der Salpetersäure aussetzen, besonders auch, weil dieselben stark sichtbar sind.

Der erwähnte Verlust ist aber kein kleiner, denn die von 6 Aeq. Blutlaugensalz wieder ausgeschiedenen 3 Aeq. werden nur zur Hälfte in Anspruch genommen, da nur 1 Aeq. Eisenoxydsalz statt 2 vorhanden ist, und somit verblieben $1^1/_2$ Aeq. als unbenutzbar, also $^1/_4$ der ganzen Menge (Habich giebt den Verlust sogar zur Hälfte des Blutlaugensalzes an).

Um sicher zu gehen, muß man daher bei der Fällung mehr Vitriol als

*) Dessen Lehrbuch, Aufl. V. Bd. III. S. 592.

6 Aeq. zugeben, um jeden möglichen mechanischen Rückhalt von Blutlaugensalz zu zersetzen, und filtrirt dann, jedoch ohne, wie Gottlieb in seinem Taschenbuch der chemischen Technologie angiebt, auszuwaschen. Dann setze man weiter beim Oxydiren noch so viel Vitriol zu, um daraus genug Oxydsalz für die Bindung der letzten $1\frac{1}{2}$ Aeq. Blutlaugensalz zu erhalten. Dies sind hier 2 Aeq., denn:

$$2(FeO.SO_3) + O + SO_3 = Fe_2O_3.3SO_3.$$

Dies ist, obgleich noch nirgends darauf hingewiesen wurde, unserer Ansicht der Sache nach, der einzig richtige Weg zum Ziele. Wollte man, wie es empirisch oft geschieht und wie es auch Habich in seiner Abhandlung über Pariserblau in Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII. S. 295 ohne Weiteres angiebt, die ganze vergrößerte Vitriolmenge gleich beim Fällen verwenden, so wäre damit nichts erreicht, denn der erst vorhandene Ueberschuß würde beim Filtriren mit seiner Lösung ablaufen und gerade da fehlen, wofür er bestimmt war, da man das Kochen nicht mit der ganzen Flüssigkeit, sondern nur mit dem breiartigen Niederschlage vornehmen kann.

Verwendet man zur Oxydation Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht (= 40 Proc. Salpetersäure) und 60 Proc. SO_3 enthaltende Schwefelsäure, so wären die Materialverhältnisse folgende:

Zum Niederschlag:

$$6(FeCy + 2KCy + 3HO) = 6.211,4 = 1268,4$$
$$6(FeO.SO_3 + 7HO) = 6.139 = 834 \text{ oder besser } 840;$$

ferner zur Oxydation:

$$2(FeO.SO_3 + 7HO) = 2.139 = 278 \text{ oder } 280;$$

für diese:

1 Aeq. O aus $\frac{1}{2}$ Aeq. $NO_5 = \frac{1}{2}.54 = 27$ entspr. $67\frac{1}{2}$ Säure
und 1 Aeq. $SO_3 = 40$ entspr. $66\frac{2}{3}$ Säure;

für den Niederschlag:

3 Aeq. O aus $1\frac{1}{2}$ Aeq. $NO_5 = 1\frac{1}{2}.54 = 81$ entspr. 202 Säure und
3 Aeq. $SO_3 = 3.40 = 120$ entspr. 200 Säure;

zusammen . . . . { Vitriol 280
Salpetersäure 270
Schwefelsäure $266\frac{2}{3}$

oder in anderer Weise ausgedrückt: es brauchen 100 Pfd. Blutlaugensalz 66,2 Pfd. Eisenvitriol zur Fällung (auch bis 70 steigend); dagegen sind zur Oxydation des erhaltenen Niederschlages noch erforderlich: 22 Pfd. Vitriol, 21,28 Pfd. Salpetersäure und 21,02 Pfd. Schwefelsäure.

Die Mengen der Säuren möchten ausreichen, wenn man die Oxydation mit der ganzen Portion auf einmal im kupfernen Kessel über offenem Feuer vornimmt. Die früheren Vorschriften geben für diesen Fall an, daß man den erhaltenen Niederschlag in eine Anzahl kleiner Portionen theilt, die man einzeln hinter einander in einen entsprechend etwas geräumigen Kessel bringt, erhitzt und unter Umrühren die entsprechende Menge der Salpetersäure und Schwefelsäure zusetzt, die letztere jedoch sehr vorsichtig, da sie ein bedeutendes Spritzen verursacht. Die

gehörig oxydirten Partien bringt man in einem Holzbottich wieder zusammen und läßt sie unter öfterem Umrühren mehre Tage und zwar so lange stehen, bis die Entwickelung der salpetrigen Säure so ziemlich beendet ist.

Etwas mehr Säure muß man jedoch zusetzen, besonders Salpetersäure, wenn man, was in Holzgefäßen recht gut geschehen kann, durch directen Dampfeintritt kocht, denn dann ist ein Fortreißen von unzersetzter Salpetersäure durch die salpetrige Säure nicht zu vermeiden, selbst wenn der Dampfstrahl noch so schwach sein sollte.

Die Menge des nach der beschriebenen Methode erhaltenen Productes ist eine fast constante und entsteht also zur Hälfte durch Oxydation und Zersetzung der Verbindung:

$$(2\,FeCy + KCy),$$

zur anderen Hälfte aus der Verbindung:

$$3\,(FeCy + 2\,KCy) + 2\,(Fe_2O_3 . 3\,SO_3).$$

Jede dieser Bildungsweisen liefert 1 Aeq. Pariserblau, wenn 6 Aeq. Blutlaugensalz zur Verwendung kamen. Das Aequivalent des Berlinerblaues ist:

$$3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3 = 430$$

bei 100° C. getrocknet; aber wirklich:

$$3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3 + 9\,HO = 511.$$

1268,4 Kilogrm. Blutlaugensalz liefern daher 1022 Kilogrm.

100 Kilogrm. desselben also 80,57 Kilogrm.

und in der That erhielt ich stets von 2 Ctr. 484 bis 485 Kilogrm. eines Pariserblau en pâte von genau $^1/_6$ oder $16^2/_3$ Proc. Trockengehalt.

Für die Praxis geben die verschiedenen vorhandenen Vorschriften mancherlei Abweichungen je nach der Menge der in Behandlung genommenen Materialien an, doch beschränken sich dieselben nur auf eine geringe Anzahl.

Döbereiner empfiehlt in seiner Cameralchemie: die Lösung von 4 Thln. Eisenvitriol gießt man in die Lösung (?) von 5 Thln. Blutlaugensalz, läßt den Niederschlag absetzen und bringt ihn in einen Kupferkessel, wo man ihn zuerst mit Wasser erhitzt und dann mit $2^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht einige Minuten kocht. Dann schüttet man ihn in einen Bottich und setzt $1^8/_{10}$ Thl. concentrirter Schwefelsäure zu. Sobald die salpetrige Säurebildung nachläßt, wäscht man rein aus und filtrirt.

Gentele hält (nach Tschelnitz's Farbenchemie) schon eine geringere Menge der Säuren für hinreichend und giebt an: der Niederschlag von 80 Thln. Vitriol und 100 Thln. Blutlaugensalz wird ausgewaschen, dann mit Wasser zum Kochen erhitzt und hierauf, ohne weiter zu kochen, mit 30 Thln. Salpetersäure von 1,22 specif. Gewicht und 13 bis 15 Thln. Schwefelsäure versetzt; darauf wie vorher. Hier sieht man, daß er sich den durch den bis 80 Kilogrm. erhöhten Zusatz von Vitriol bezweckten Vortheil durch das Auswaschen wieder aus der Hand giebt. Graham-Otto giebt (Bd. II.) die Gentele'sche Vorschrift nach Dingl. Journ. Bd. LXI. S. 289 und 452 anders: 109 Thle. Blutlaugensalz, 80 Thle. Eisenvitriol, 51 Thle. Salpetersäure von 27° B., 16 Thle. Schwefelsäure. Man

kocht den nach dem Absetzen und Abziehen der Flüssigkeit breiartigen Niederschlag mit der Salpetersäure einige Minuten, giebt die Schwefelsäure zu und läßt dann einige Tage stehen. Hier ist dazu bemerkt, die Menge des Blutlaugensalzes erscheine zu groß und auch die der Salpetersäure könne wohl ohne Nachtheil verringert werden, doch nirgends findet man eine wirkliche Berechnung der Materialien nach Aequivalenten.

Wir selbst fanden eine Vorschrift in Ausführung, daß auf 100 Blutlaugensalz 100 Vitriol genommen und zum Niederschlag beider beim Kochen 50 Salpetersäure und 40 Schwefelsäure gegeben wurden. Dann wurden diese letzteren Posten, die beim partiellen Oxydiren wohl erforderlich sein können, beim Kochen mit Dampf auf 30 Salpetersäure und 22 Schwefelsäure ohne Nachtheil verringert.

Abgesehen nun von den Verlusten, die an den Materialien durch ein unrichtiges Verhältniß derselben entstehen, ist auch ein anderer Umstand noch zu beachten, der ebenfalls Verluste herbeiführt und besonders das letzte Auswaschen etwas verzögert, nämlich die unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes innerhalb des hellblauen Niederschlages unvermeidliche Bildung einer löslichen Berlinerblaumodification, die dann mit dem Waschwasser fortgeführt wird.

Nach Habich*) soll auch das schönste Berlinerblau oder vielmehr das ergiebigste nur dann entstehen, wenn der Niederschlag noch ganz oder doch möglichst weiß geblieben, also schnell verarbeitet worden war; in wie weit aber gerade die von demselben bevorwortete heiße Fällung die Oxydirbarkeit oder die Absorption des Sauerstoffes mindert, ist wohl noch die Frage, da doch Gase eher als in jedem anderen Falle beim Verkühlen einer Flüssigkeit absorbirt werden.

Der anfänglich sehr helle (unter Alkohol und ausgekochten Lösungen erhaltene) fast weiße Niederschlag färbt sich beim Auswaschen, oder wenn man ihn feucht der Luft aussetzt (was früher einmal als alleiniges Dunkelungsmittel angewendet worden ist), nach und nach dunkelblau und zwar durch den Einfluß des Sauerstoffes.

So lange das Waschwasser noch Salze enthält, bleibt er unangegriffen, doch nach Entfernung derselben löst er sich völlig in Wasser zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit, welche eingetrocknet ein Berlinerblau giebt, das in Wasser wieder vollständig löslich ist, und aus dieser Lösung durch Salze wie das später anhangsweise besprochene gewöhnliche lösliche Berlinerblau, aber nicht durch Alkohol gefällt wird, wenigstens nicht so leicht als dieses. Nach Berzelius ist dieses Berlinerblau eine Verbindung von 1 Aeq. Berlinerblau, $Fe_7\,Cy_9$, und 1 Aeq. Eisenoxyd, also

$$(3\,FeCy + 2\,Fe_2\,Cy_3) + Fe_2\,O_3,$$

weshalb es den Namen basisches Berlinerblau erhalten hat. Wenn der weiße Niederschlag der Formel:

$$KCy + 2\,FeCy \text{ oder } \left.\begin{matrix}K\\Fe\end{matrix}\right\}\,FeCy_3,$$

als Ferrocyaneisenkalium entspricht, so läßt sich die Einführung dieses Eisenoxyds,

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII. S. 295.

das sich mit in Wasser löst und auch durch Säuren nicht unmittelbar zu entfernen ist, durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf folgende Weise veranschaulichen:

$$6 (KCy + 2 FeCy) + 3 O = [(3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3) + Fe_2O_3] + 3 (FeCy + 2 KCy).$$

Durch den Sauerstoff der Luft wird also ein Antheil des Eisencyanürs zu Eisenoxyd oxydirt; das abgeschiedene Cyan dient zur Bildung von Eisencyanid; das entstandene Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) verbindet sich mit dem Eisenoxyd zu basischem Berlinerblau und das Cyankalium giebt mit einem Theile Eisencyanür Blutlaugensalz, das sich theils auflöst und ausgewaschen wird, theils aber auch, wenigstens ist dies wahrscheinlicher, in das basische Berlinerblau eingeht, und da das bekannte lösliche Berlinerblau seine Löslichkeit einem Gehalt an Blutlaugensalz verdankt, so kann in der That auch die Löslichkeit des sogenannten basischen Berlinerblaues durch einen Gehalt an Blutlaugensalz bedingt sein.

Das Eisenoxyd wäre dann fast nur beigemengt und müßte sich durch Säuren entfernen lassen. Starke Säuren verhindern denn auch die Bildung von basischem Berlinerblau, wie dies besonders bei der Oxydation desselben Niederschlages durch Salpetersäure mit der Schwefelsäure der Fall ist, weil das Eisenoxyd durch sie kräftiger gebunden wird, jedoch ist dadurch immer noch nicht die Beständigkeit des fertigen basischen Berlinerblaues gegen Säuren widerlegt.

Robiquet giebt auch, übereinstimmend mit dem Vorigen, an, daß der Niederschlag nur zu löslichem Berlinerblau werde, wenn er unter Anwendung von überschüssigem Blutlaugensalz erhalten sei (siehe Handwörterbuch der Chemie, Ferrocyaneisen).

Der hier erwähnte Verlust ist also wesentlich abhängig von der Zeitdauer, während welcher der Niederschlag sich absetzt und unoxydirt aufgehoben wird, doch konnten wir uns selbst überzeugen, daß er recht wohl zu beachten ist, denn wenn eben eine Verzögerung eingetreten war, so setzte sich das Pariserblau beim letzten Auswaschen durch Decantiren nur langsam ab und es blieb das Waschwasser, wenn auch völlig klar und durchsichtig, doch schwach blau gefärbt. Was nun die Oxydationsmethoden speciell betrifft, so hat man deren mehre vorgeschlagen, denn es fehlt ja an Mitteln dazu nicht, wenn auch in Bezug auf dieselben, je nach den localen Preisverhältnissen, oder einzelnen bei der Anwendung sich herausstellenden Umständen die Wahl zuletzt immer beschränkt bleibt.

Sehr einladend sind zunächst einmal die Methoden mit Chlor und Chlorkalk, welcher letztere durch seine unterchlorige Säure wirkt; beide haben jedoch Nachtheile, ganz abgesehen davon, daß ein Ueberschuß an Chlor zu dem Niederschlage gebracht eben so gut eine Verschlechterung des Productes durch Veränderung ins Grünlichschwarze herbeiführt, als ein Mangel daran, der wieder ein glanzloses Product ergiebt. Leitet man Chlor gasförmig ein, so erfordert dies zunächst einmal einen besonderen Glas- oder Bleiapparat zur Entwickelung, und dann ist auch durch die Beschaffenheit der Masse die Durchleitung von Gasen sehr erschwert, denn obgleich man bei Verdünnung des breiartigen, vom Filter genommenen Niederschlags mit Wasser immer ein schöneres, gleichmäßiger oxydirtes Product erhält, so ist doch der Brei nicht dünn genug, als daß sich die Gasblasen leicht

durchwinden könnten, und es entsteht so nach rückwärts ein Druck in dem Chlorapparate, der schon bei einiger Steigerung die Gasentwickelung auf ein Minimum reducirt und so den Proceß zu einem sehr langwierigen macht. Und wenn auch dieser Umstand nicht einträte, so ist ja überhaupt das Einleiten von Gasen die ungünstigste Modalität, um chemische Reactionen herbeizuführen, denn die Zeit, während welcher die Gasbläschen eine Flüssigkeit durchstreichen, reicht, da eben die Absorption nur an ihrem Umfange geschieht, selten hin, um ihren ganzen Inhalt aufzuzehren, wenn sie nicht sehr klein sind.

Chlorkalk anzuwenden, ist deshalb verwerflich, weil man einmal die zersetzende Salzsäure selten frei von Schwefelsäure findet, wenn ihr Preis noch annehmbar sein soll, so daß sich jederzeit Gyps bildet, außerdem sich aber noch mancherlei unlösliche Rückstände vom Chlorkalk auch in der Masse vertheilen. Daß aber derartige Verunreinigungen schon genügen, um das erhaltene Product zwar nicht für Berlinerblau und gemischte Chromgrüne, so doch für feinstes, reines Pariserblau unbrauchbar zu machen, erkennt man leicht, wenn man den Kupferglanz auf dem Bruche eines reinen und eines auf diese Weise erhaltenen unreinen Stückes bei hellem Lichte vergleicht.

Hier schließt sich nun die ähnliche Methode Habich's an, welche er in Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII. S. 295 empfiehlt. Dieselbe besteht in der Anwendung des Königswassers, einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure, und er giebt folgende Mengenverhältnisse dazu an: auf 54 Thle. wasserfreie Salpetersäure $36^1/_2$ Thle. Salzsäure, und von dem Gemisch setzt man soviel zu, daß auf 100 Gewichtstheile zur Fällung verwendeten Blutlaugensalzes 10,7 Gewichtstheile wasserfreie Salpetersäure kommen. Es fragt sich nun, ob diese Angaben mit der Theorie übereinstimmen. Zunächst ist für die Zusammensetzung des Königswassers zu wenig Salzsäure angegeben, denn es findet nicht die Zersetzung

$$NO_5 + ClH = NO_4 + Cl + HO,$$

sondern die andere

$$NO_5 + 2\,ClH = NO_3 + 2\,Cl + 2\,HO$$

statt, also muß die Menge der Salzsäure verdoppelt werden.

Dann ist die Zersetzung des für die Oxydation nachträglich zuzusetzenden Vitriols:

$$6\,FeO.SO_3 + 3\,ClH + 3\,O = 2\,(Fe_2O_3.3\,SO_3) + Fe_2Cl_3 + 3\,HO.$$

Auf 6 Aeq. Blutlaugensalz braucht man also analog der Salpetersäure- und Schwefelsäureoxydation 3 Aeq. Salzsäure und 3 Aeq. Sauerstoff, für den Vitriol als 2 Aeq. noch 1 Aeq. Salzsäure und 1 Aeq. Sauerstoff, zusammen 4 Aeq. Salzsäure und 4 Aeq. Sauerstoff, entsprechend 2 Aeq. NO_5.

Es kommen demnach auf 1268,4 Blutlaugensalz 146 Salzsäure und 108 Salpetersäure oder auf 100 Blutlaugensalz 11,51 Salzsäure und 8,514 Salpetersäure. Die angegebenen 10,7 entsprechen dagegen 5 Aeq. NO_5 und es fragt sich, ob das nur ein beabsichtigter Ueberschuß, oder das Ergebniß der Berechnung nach einer anderen nicht angegebenen Formel ist.

Von einer Salpetersäure von 40 Proc. Gehalt (specif. Gewicht 1,3) betrüge

dies 21,3 und Salzsäure braucht man 28,77 von einem gleichen Procentgehalte. Dieses hier angegebene Verfahren, zu dessen Anwendung man jedoch jedenfalls die Holzgefäße durch bleierne ersetzen muß, kommt dem in Holz durchzuführenden, der Oxydation mit Salpetersäure und Schwefelsäure insofern am nächsten, als in dem Producte selbst, bei genauem Arbeiten, keine unlösliche Verunreinigung bleiben kann; ob aber dabei wirklich eine Ersparniß gegen dieses erzielt wird, ist deshalb nicht so merklich, weil die Preisdifferenz zwischen $28^3/_4$ Kilogrm. Salzsäure und 21 Kilogrm. Schwefelsäure im Verhältniß zum Werthe der 80 Kilogrm. trocknen Pariserblaues, die man damit erhält, eine sehr geringe Preisermäßigung bietet.

Weiter schließt sich hier eine andere Methode an, bei der man als Oxydationsmittel Eisenchlorid in Lösung benutzt. Die Vortheile der Methode beruhen darauf, daß man wirklich billiger arbeitet, als bei der Salpetersäureoxydation und zwar besonders dadurch, daß man das entstandene Chlorür wieder verwenden kann; doch ist auch nicht zu verkennen, daß die Herstellung einer hinlänglich gesättigten Lösung von Eisenchlorid, die keine freie Salzsäure mehr enthalten soll, wohl Schwierigkeiten bietet, indem die Lösung des Eisensteines sowohl als auch der künstlichen Eisenoxyde sehr lange Zeit, wo möglich auch Erwärmung in Anspruch nimmt, welche letztere um so unbequemer wird, da man hier lediglich auf Bleigefäße zur Benutzung angewiesen ist. (Sehr am Platze ist übrigens dabei die Bemerkung Habich's, daß er für solche Arbeiten stets den Mohr'schen Quetschhahn vorziehe, denn Bleihähne sowohl als mit Salzsäure oder Chlorverbindungen imprägnirte Holzhähne sind unzuverlässig in Bezug auf das Dichthalten; auch gehen sie dann meist so schwer auf, daß man eher den ganzen Hahn herausreißen, als die Spindel umdrehen kann.)

Geht man wieder auf die frühere Zersetzungsformel zurück, so ist die für die Oxydation hier folgende:

$$6(FeCy + 2KCy) + 6FeO.SO_3 = 6(2FeCy + KCy) + 6KO.SO_3,$$

$$6(2FeCy + KCy) + 4Fe_2Cl_3 = 2(3FeCy + 2Fe_2Cy_3) + 6FeCl + 6KCl.$$

Hier erhält man also, wie schon angedeutet, bei Anwendung von 4 Aeq. Fe_2Cl_3 6 Aeq. FeCl wieder, welche genau wieder hinreichen, um eine der ersten gleiche Portion des Niederschlages zu bilden. Was nun die absolute Menge anlangt, so war das Aequivalentgewicht von 6 Aeq. Blutlaugensalz = 1268,4, das von $4Fe_2Cl_3 = 4.162,5 = 650$ entsprechend 320 Fe_2O_3, wie es eine Eisenbestimmung zunächst berechnen läßt. Die gewöhnliche Salzsäure enthält im Mittel 40 Proc. ClH und das dafür entsprechende specif. Gewicht ist nach Davy = 1,196. Dieselbe würde nach völliger Sättigung ein specif. Gewicht von 2,0 zeigen und dann 45,9 Gewichtsprocente Gehalt an Fe_2Cl_3 ergeben, doch ist diese Concentration nur durch Erwärmen zu erreichen.

Auch hier ist, wie bei der Oxydation mittelst Salpetersäure und Schwefelsäure, ein Ueberschuß des Oxydationsmittels ohne Nachtheil und man braucht denselben nur insofern zu berücksichtigen, als man den überschüssigen Rückhalt zum Behufe einer neuen Fällung mit der abgezogenen Lauge erst vollständig reduciren muß.

Daß ein besonderer Einfluß auf die Beschaffenheit des Productes dadurch geschehen könne, daß zur erneuerten Fällung dann Chlorür statt Vitriol in Anwendung kommt, läßt sich wohl kaum erwarten.

Außer diesen hauptsächlichen Methoden, denen wohl selten Hindernisse erwachsen können, wurden von Habich noch zwei locale Methoden hinzugefügt, wovon die eine die Anwendung des Manganchlorids, die andere die durch Schwefelsäure aus doppelchromsaurem Kali freigemachte Chromsäure betrifft. Im ersten Falle hat man aber die Manganerze zu beschaffen, im letzteren das Chromoxydsalz passend unterzubringen, beides Umstände, die nicht überall günstig sind.

Was nun die weitere Herstellung des Pariserblaues bis zu der Form betrifft, in der es in den Handel gebracht werden kann, so liegt die Hauptsache eben darin, ein vollständig reines Product zu erzielen. Ist der Niederschlag nach der einen oder anderen Methode gehörig oxydirt, so wird er kalt mit möglichst vielem Wasser in einem geräumigen Bottich ausgewaschen und zwar mehrmals, so daß eine gehörige Menge des letzten Waschwassers (von dem an sich schon möglichste Reinheit von Salzen, besonders Kalkverbindungen erforderlich ist) weder einen merklich salzhaltigen Rückstand (von schwefelsaurem Kali), noch saure Reaction ergiebt. Eine ebenfalls nöthige Probe ist aber auch die, daß man einen Theil der auf einem Filter gesammelten Farbe auf glattes, reinweißes, wo möglich eisenfreies Papier etwas dick aufstreicht, zuerst schwächer, dann heiß trocknet und darauf den Glanz beobachtet.

Ist die Farbe so nach drei- bis viermaligem Auswaschen als rein erkannt, so wird sie filtrirt, gepreßt, in gleichförmige vierkantige Stücke von der Dicke eines Fingers geschnitten und dann getrocknet und zwar erst bei etwa 30° C., wenn jedoch die Stücke nicht mehr biegsam sind, zwischen 70° und 100° C.

Dieses letzte scharfe Trocknen erzeugt erst den verlangten Kupferglanz, der je nach der Reinheit der Farbe mehr oder minder schön, aber immer etwas röther, nicht violett wie der vom Indigo ausfällt. Schnelles Trocknen gleich im Anfange liefert zersprungene, zerbrechliche Waare und ist von keinem verschönernden Einflusse. Bis dieser Kupferglanz noch sichtbar ist, kann man einen Zusatz weißer Körper, meist Stärke oder Gyps, vornehmen, und zwar kann derselbe etwa 20 bis 25 Proc. des fertigen Productes betragen, ehe die Bruchfarbe mattblau wird. Nur ist beim Stärkezusatz das zu heiße Trocknen zu vermeiden, da sonst die Stücke eine unangenehme Härte erlangen. Die Mischung geschieht gewöhnlich als dünner Brei auf einer Massemühle, bis getrocknete Proben keine weißen Pünktchen mehr enthalten. Eigentlich ist es nicht ganz gerathen, die Mischung sehr lange naß zu mahlen, denn es entgeht die Stärke, wenn auch der Dextrinbildung, so doch nicht einer Art Kleisterbildung, durch welche nachher die Stücke hart und schwer zerreiblich werden.

Hier ist es am Platze, auf den für die Analyse wichtigen Umstand hinzuweisen, daß sich beim Kochen einer solchen Farbe mit Wasser Stärke und Berlinerblau gegenseitig zersetzen, so daß die eingetrocknete Flüssigkeit nur einen gummiartigen, schwarzgrünen Rückstand hinterläßt. Diese Beobachtung wurde zuerst von Herrn Apotheker Vincent gemacht und im polyt. Journ. Bd I. S. 119 veröffentlicht.

Eine weitere Fortsetzung der Verdünnung mit weißen Körpern geschieht je nach Maßgabe des Preises zur Herstellung der Berlinerblausorten, die dann, wenn sie über den Ultramarinton hinab sind, in Mineralblau übergehen.

Doch nur diejenigen Sorten, die man zum Blauen der Leinwand ꝛc. für Bleicher braucht, kann man einzig mit Stärke und zwar einem Gemisch von Weizen- und Kartoffelstärke versetzen, denn die meisten werden als Oelanstrichfarben benutzt und dafür hat die Stärke an sich zu wenig Deckkraft, so daß, obgleich sie sonst sehr hübsch aussehende Producte liefert, der Farbe doch mehr Körper gegeben werden muß, und es stehen für diese Anwendung Gyps, Schwerspath und Thon zur Auswahl. Schwerspath und Thon sind jedoch seltener in Anwendung, denn sie liefern ein sehr hartes, schweres, obgleich gut deckendes Product und es nimmt auch besonders der Thon sehr viel Farbstoff auf, ganz abgesehen davon, daß sein etwaiger Eisengehalt schädlich wirkt und ihn sogar ganz unbrauchbar machen kann. Am häufigsten verwendet man als Versatzmittel ein Gemisch, in dem Gyps die Hälfte, Kartoffel- und Weizenstärke je ein Viertel bilden.

Erwähnenswerth ist hier, daß das Pariserblau en pâte, wie es vom Filter zur Verwendung für Berlinerblau und Chromgrün genommen wird, meist nur so weit abtropft, daß es einen Trockengehalt von $1/6$ oder $16^2/_3$ Proc. zeigt; dann ist es auch in Bezug auf die Consistenz noch am gleichmäßigsten. Wichtig ist diese Zahl für Berechnung der Mischungsantheile für die verschiedenen Sorten und besonders bei der Calculation derselben, für welche man immer einen Mittelwerth annehmen muß.

Die Berlinerblausorten haben meist Gehalte von 20 bis 50 Proc. an trocknem Pariserblau, während der Gehalt daran bei Mineralblau nur etwa bis 10 Proc. steigt.

Dieses letztere beansprucht eine besondere Feinheit des Versatzmittels, und frisch gefällte weiße Niederschläge, z. B. Blanc fix ($BaO . SO_3$) oder sogenannter Bleisatz, $PbO . SO_3$, aus Bleizucker und Alaun entstanden, eignen sich in der Beziehung am besten, wenn auch die Farbe sehr schwer wird; ein dazu verwendbarer Thon oder Gyps müßte vorzüglich fein und weiß sein.

Außer der rein blauen Nüance hat man nun auch noch eine andere, mehr ins Violett streichende, die sich auf zweierlei Weise erreichen läßt. Entweder kann man sehr verdünnt fällen, wodurch man einen feiner vertheilten Niederschlag erhält, der dann zwar etwas heller, aber viel reiner blauviolett ist, oder man benutzt die von Monthiers gemachte Entdeckung, daß das Berlinerblau mit Ammoniak eine beständige Verbindung eingeht, die einen Stich ins Violette zeigt.

Bekannt war es zwar schon in der Wollfärberei, daß das sogenannte Kaliblau auf dem feuchten Stoffe, in Ammoniakdämpfe gebracht, einen schöneren Lüster annimmt; allein nicht lange erst wird der Farbekörper selbst und zwar unter dem Namen Bleu de France oder Louisenblau verkauft. Seine Zusammensetzung ist nach Schloßberger:

$$Fe_7 Cy_9 . 3NH_4O . 6HO.$$

Tschelnitz giebt, jedenfalls nach einer anderen Quelle, an:

$$Fe_7 Cy_9 . 3NH_4O . 9HO.$$

Seine hauptsächlichen Eigenschaften sind, daß es sich in weinsaurem Ammo-

niak nicht löst, gegen Säuren und Wärme beständiger ist, als das reine Berlinerblau, denn eine Erhitzung bis 100° C. hat noch keine Zersetzung unter Abscheidung von NH_3 zur Folge.

Das eigentliche Louisenblau ist ein feines Berlinerblau, das man nach dem Mischen mit höchstens etwa 1 Proc. des Pariserblaugehaltes an Salmiakgeist versetzt. Nach gehörigem, gleichmäßigem Durcharbeiten wird wieder etwas ausgewaschen, gepreßt u. s. w.

Anhangsweise sei nun noch über das lösliche Berlinerblau, dessen Verwendung sich nicht mehr auf die zu blauer Tinte beschränkt, sondern womit man auch neuerdings auf bunten Papieren eine sehr gesuchte, schillernde Farbe herstellt, deren Preis der Bereitung lohnt, Folgendes beigefügt:

Manche Handbücher, unter anderen auch das eine, reichliche Quellenbenutzung verrathende, von S. Tschelnitz (Farbenchemie, Wien 1857, Carl Gerold's Sohn), geben an, daß man es erhalte, wenn man ein Eisenoxydsalz durch überschüssiges gelbes Blutlaugensalz fällt; doch dies ist unrichtig, denn die Hauptbedingung, daß sich die Verbindung wirklich bildet, ist die, daß man die Eisenoxydsalzlösung in die Blutlaugensalzlösung eingießt und damit noch vor dem vollständigen Verbrauch alles Ferrocyankaliums aufhört, so daß etwas davon unzersetzt in der Flüssigkeit bleibt.

Nach Liebig's Untersuchung (siehe Handwörterbuch der Chemie, Artikel »Berlinerblau und Ferrocyanmetalle«) besteht nämlich die Verbindung nach folgender Formel:

$$(FeCy + 2KCy) + 2(3FeCy + 2Fe_2Cy_3),$$

oder $K_2(Cy_3Fe) + 2Fe_4(Cy_3Fe)_3 = K_2Cfy + 2Fe_4Cfy_3$;

es wäre also seine richtige Bildung gar nicht möglich, wenn nicht eben jederzeit das nöthige Plus von Blutlaugensalz vorhanden wäre, das außer den für das Berlinerblau nöthigen 6 Aequivalenten noch erforderlich ist.

Man braucht demnach zur Bildung 7 Aeq. Ferrocyankalium = 1479,8 auf 4 Aeq. Eisenoxydsalz = 650 Fe_2Cl_3 oder 800 $(Fe_2O_3 . 3SO_3)$ und nimmt gewöhnlich bei Verwendung von Eisenchlorid das dreifache, beim schwefelsauren Eisenoxyd das doppelte Gewicht davon an Blutlaugensalz.

Mit reinem Eisenchlorid wird es zwar stets gelingen, das Product rein und löslich zu erhalten, doch soll ein anderes Verfahren in Bezug auf die Sicherheit des Erfolges Vorzüge haben; es ist von Reade empfohlen und gründet sich auf die Anwendung von Eisenjodid.

Die Vorschrift ist folgende: In einer Lösung von Eisenjodür löst man noch halb so viel Jod, als sie schon enthält und gießt dieselbe hierauf in eine Blutlaugensalzlösung, welche von demselben soviel enthält, als die gesammte verwendete Jodmenge beträgt.

Dies entspräche den Formeln:

$$2FeJ + J = Fe_2J_3;$$

ferner:

$$7(FeCy + 2KCy) + 4Fe_2J_3 = [(FeCy + 2KCy) + 2(3FeCy + 2Fe_2Cy_3)] + 12KJ,$$

und etwa folgenden Zahlenverhältnissen:

Eisenjodür trocken	$8\ Fe\ J$	$= 1235,2$
dazu Jod . .	$4\ J$	$= 505,6$
zusammen	$4\ Fe_2\ J_3$	$= 1740,8$
enthaltend Jod	$12\ J$	$= 1516,8.$

Die dafür nöthige Blutlaugensalzmenge beträgt aber 7 Aeq. = 1479,8, also ergiebt die Vorschrift noch einen kleinen Ueberschuß. Außer dem verlangten Producte erhält man hier aber nebenbei noch eine entsprechende Menge Jodkalium, die man wieder mit Eisenvitriol zu Eisenjodür und schwefelsaurem Kali umsetzen kann.

Das Schwierigste bleibt immer, das Auswaschen rein genug zu bewirken, denn auf dem Filter lagert sich der Niederschlag so dicht, daß das meiste überstehende Wasser (wobei man am besten destillirtes verwendet) eher am Rande durch das Papier hindurchgeht, ehe es den Niederschlag durchdringt. Obgleich mit einigem Verluste, hilft man sich doch am besten so, daß man, möglichst kleine Wassermengen anwendend, etwa zweimal durch Decantiren auswäscht, bis sich etwas zu lösen anfängt. Dann filtrirt man und bekommt gewöhnlich noch ein helles Filtrat. Ist noch ein Rest des Salzes vorhanden, so wird derselbe schließlich mit Alkohol ausgezogen, der die letzten Mengen Jodkalium aufnimmt, das Blau aber ungelöst läßt.

Den reinen Niederschlag löst man dann vollständig, doch nicht zu verdünnt, in destillirtem Wasser. Eine solche blaue Tinte bedarf keines Zusatzes weiter, auch verträgt sie nur eine geringe Menge Zucker, um Glanz zu bekommen, und Gummi fällt das Berlinerblau in dicken Flocken aus, so daß nach einiger Zeit die ganze Masse gerinnt. Ebenso wird es durch Zusatz von Salzen und Alkohol ausgefällt.

Trocknet man den rein gewaschenen Niederschlag, so ist er im Aeußern zwar dem unlöslichen Berlinerblau ganz gleich, doch etwas weicher und zerreiblicher; die Löslichkeit im Wasser verbleibt ihm dabei unverändert.

Berzelius' Ansichten über diese Verbindung weichen von denen Liebig's ab; er giebt an, daß dieselbe, frisch gefällt, nur theilweise vom Wasser gelöst werde, daß die Lösung beim Eindampfen in gelinder Wärme einen wieder in Wasser löslichen Rückstand hinterlasse, dessen Analyse ein Resultat ergeben hat, welches annähernd der Zusammensetzung

$$(Fe\,Cy + 2\ K\,Cy) + (3\ Fe\,Cy + 2\ Fe_2\,Cy_3)$$

entspricht, während das, was von Wasser ungelöst bleibt, auf 1 Aeq. Kaliumeisencyanür 2 Aeq. Berlinerblau, wie vorhin erwähnt, enthalte, und es sei diese letztere die Verbindung, welche sich dem gewöhnlichen Berlinerblau bei der Darstellung beimische und den Kaliumgehalt desselben veranlasse.

Wenn die Lösung des löslichen Berlinerblaues an der Luft eingedampft wird, so bildet sich darin eine größere Menge Kaliumeisencyanid, sie wird grünlich und es scheidet sich etwas Berlinerblau aus. Filtrirt man die noch übrige Lösung von dem Ausgeschiedenen und gießt dann so viel Alkohol zu, als zur Fällung erforderlich ist, so bleibt Kaliumeisencyanid in Lösung und das gefällte Blau enthält nach Berzelius 2 Aeq. Kaliumeisencyanür auf 3 Aeq. Berlinerblau:

$$2\ (Fe\,Cy + 2\ K\,Cy) + 3\ (3\ Fe\,Cy + 2\ Fe_2\,Cy_3).$$



Schließlich ist noch einer Cyaneisenverbindung zu gedenken, die zwar nicht speciell zur Farbenfabrikation, doch aber in das Cyancapitel gehörig ist: nämlich eines Farbentones, ähnlich dem Bleu de France, auf Wollenzeugen durch Zersetzung des Ferridcyankaliums, das warm als Beize applicirt wird, mittelst Schwefelsäure. Die Ausscheidung der Ferrocyanwasserstoffsäure bildet das vermittelnde Glied in dem durch Oxydation beendigten Bildungsprocesse des Productes, das hier offenbar das sogenannte Turnbulls Blau ist. Als Malerfarbe verwendet man dasselbe jedoch nicht, denn obgleich es ein sehr schönes Blau giebt, läßt es sich doch nur zu einem höheren Preise herstellen, als andere Sorten des gewöhnlichen Pariserblaues.

Die Phosphorfabrikation.

23 **Geschichte.** Es bringen uns über die Entdeckungsgeschichte*) des Phosphors die französischen und deutschen Werke der Chemie aus dem Ende des siebenzehnten und Anfang des achtzehnten Jahrhunderts ziemlich übereinstimmende Berichte, aus denen sich ergiebt, daß ein durch Bankerott verunglückter Kaufmann Brandt zu Hamburg im Jahre 1669 durch Zufall den Phosphor entdeckte, indem er, alchymistischen Träumereien huldigend, die durch Verdampfung des Harns erhaltenen Salzrückstände in verschlossenen Apparaten einer Destillation unterwarf. Nach Zimmermann (Allgemeine Grundsätze der theoret. und prakt. Chemie. 1756. Bd. III.) verkaufte Brandt sein Geheimniß an D. Krafft in Dresden, welcher, wie sich aus mehreren anderen Nachrichten ergiebt, mit demselben in Hannover und auch in England Handel trieb. Er zeigte 1670 dem englischen Chemiker Boyle sein Fabrikat, und Letzterer glaubte, nachdem er, wenn auch unklare Nachrichten über die Gewinnungsmethode erhalten hatte und es ihm gelungen war, den Phosphor darzustellen, sich ebenfalls das Recht der Erfindung aneignen zu dürfen; er nannte sein Product Noctiluca. Mit größerem Lärm nannte sich Johann Kunckel, churfürstlich sächsischer Kammerdiener und Chymikus, den Erfinder des Phosphori mirabilis, welches Recht ihm wohl kaum ganz streitig gemacht werden möchte, als er, nachdem er gehört hatte, daß Brandt, zu welchem er gereist war, den Phosphor aus thierischen Stoffen darstelle, denselben selbständig und ohne weitere Hülfsquellen bereitete. Seine »öffentliche Zuschrift von dem Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunder-Pilulen« (Wittenberg 1678) giebt zwar über das Verfahren, welches Kunckel einschlug, keine Nachricht, doch läßt die Schilderung der Eigenschaften des »Wunderlichtes« ein genaues Studium und ein fleißiges Arbeiten über diesen Gegenstand nicht in Zweifel ziehen, sowie Kunckel noch ohnedies das Verdienst zugeschrieben werden muß, den Phosphor

*) Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation von H. Fleck.

durch die Anwendung seiner Wunderpillen unter wenn auch sehr gewagten Prämissen in den Arzneischatz eingeführt zu haben. Die Medicin wurde schon durch das Auftreten des merkwürdigen Körpers im Harn der Menschen hinreichend auf die Bedeutung des ersteren für den Lebensproceß aufmerksam gemacht; die späteren Nachweisungen desselben im Gehirn durch Hensing (examen chemiae cerebr. Gießen 1715), durch Spielmann (mister. chem. 1766), sowie dessen Auffindung im Pflanzenreich durch Patt und Hoffmann, im Senfsamen, Weizen, Gerste durch Marggraf (chem. Schriften Th. I.), durch Albinus (Dissert. de phosphoro), durch Lauth (Dissert. de anal. urinae et acid. phosph. 1781), ferner in den harzigen Theilen der Pflanzenblätter durch Meyer (Crell's chem. Annalen 1784), sowie die Nachweisung phosphorsaurer Verbindungen in den Knochen durch Gahn, in den Blasensteinen durch Fourcroy (Scheerer's Journ. Bd. V. 1801 und Crell's chem. Annalen 1790), endlich die Entdeckung der Phosphorsäure in den Sumpfpflanzen und im Raseneisensteine durch Hassenfratz (Crell's chem. Annalen 1789), mit Kalk verbunden bei Logrosan in Estremadura (Spanien) durch Proust (Journ. de Physique 1784), später durch Werner in Sachsen und bei Schlackenwalde in Böhmen, — steigerten das Interesse der Wissenschaft an dem Phosphor und wurden die Anfänge zu den fruchtbarsten physiologischen Studien der neueren und neuesten Zeit.

Die ersten Nachrichten über ein Verfahren zur Gewinnung des Phosphors veröffentlichte Boyle in den „Philosophical Transactions 1680“, sowie auch Krafft sein Geheimniß 1683 im »Mercur« bekannt machte. Leibnitz, welcher sowohl durch Krafft die Phosphorgewinnung kennen gelernt hatte, als auch durch Brandt selbst den neuen Körper unter seiner Aufsicht in Hannover darstellen ließ, theilte 1710 in den »Berliner Miscellen« dieselbe mit und sendete ein Stück Phosphor an Hughens nach England, welcher es der Akademie der Wissenschaften vorzeigte. Im Jahre 1737 (Encyclop. methodique T. IV. 1808) wurde im Laboratorium des königlichen Gartens zu Paris durch einen Fremden Phosphor bereitet, welcher Operation die Herren Geoffroy, Duhamel und Hellot beiwohnten; Letzterer veröffentlichte das Verfahren in den Schriften der Akademie. — Aus Deutschland wurde durch Homberg in den „Memoires de l'Academie des sciences 1692“ die Methode, nach welcher er ihn hatte von Kunckel darstellen sehen, veröffentlicht, und 1726 machte Hook in dem „Recueil experimental“ das Brandt'sche Verfahren bekannt. — Es folgten in kurzen Zeiträumen aufeinander verschiedene Vorschriften deutscher und französischer Chemiker, welche ihres empirischen Ursprunges wegen bald an Werth verloren. Im Allgemeinen kamen sie sich darin überein, daß man Harn und Blut mit Sand oder Kohle mischte und einer trocknen Destillation unterwarf. Bei starker Glühhitze destillirte endlich der Phosphor über, welcher sich als wachsartige Masse an dem Boden des Recipienten ansetzte.

Marggraf zeigte 1743 zuerst, daß die bis dahin noch nicht bekannte Phosphorsäure es sei, welche in Verbindung mit brennbaren Stoffen Phosphor gebe, und gründete darauf folgendes Verfahren (Klaproth und Wolff, Chem. Wörterbuch Bd. IV. S. 36): der vorher in Fäulniß übergegangene Harn wird bis zur Honigdicke verdunstet. Neun bis zehn Theile desselben vermischt man mit

Hornblei, das nach der Destillation eines Gemenges von vier Theilen Mennige und zwei Theilen gepulverten Salmiaks zurückbleibt. Diese Vermischung geschieht nach und nach in einem eisernen Kessel über Feuer, wobei das Gemenge von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Man setzt ein halb Theil fein geriebene Kohle hinzu und erhält das Ganze so lange über dem Feuer, bis Alles in ein schwarzes Pulver verwandelt worden ist. Dieses wird aus einer irdenen beschlagenen Retorte, an die eine mit Wasser gefüllte Vorlage angelegt worden ist, bei stetem Feuer überdestillirt. Der erhaltene Phosphor wird hierauf durch eine nochmalige Rectification gereinigt.

Da sich dieses Verfahren auf die völlige Zersetzbarkeit des phosphorsauren Bleioxyds mit Kohle in der Glühhitze stützt, so konnte nach der Uebertragung der Phosphorsäure des Harnsalzes an das Blei ersterer aller Phosphor entzogen werden, während nach der früheren Darstellungsmethode die an fixe Alkalien gebundene Phosphorsäure unzersetzt in dem Retortenrückstande blieb.

Auf dem Marggraf'schen Princip basirte Giobert (Annal. de chimie T. XII, p. 15 etc.) eine Methode der Phosphorgewinnung, welche darin bestand, daß er eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd zu frischem oder faulendem Harn setzte. Der aus phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei bestehende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, mit dem vierten Theile Kohlenstaub gemischt, in einer Pfanne getrocknet und das Gemenge aus einer Retorte destillirt.

Nach diesen und ähnlichen Verfahrungsweisen stellten Kunckel in Dresden und Gottfried Hankwitz in London, welchem Letzteren Boyle das Verfahren mitgetheilt hatte, größere Mengen von Phosphor dar. Noch zu Anfang dieses Jahrhunderts hatten die Nachkommen von Hankwitz in London (Southampton-Street, Coventgarden) einen Laden, wo sie chemische Producte, welche wegen ihrer Reinheit berühmt waren, verkauften. Ueber der Thür stand die Jahreszahl 1680.

Hundert Jahre nach der Brandt'schen Entdeckung, 1769, gelang es Gahn, die Anwesenheit der Phosphorsäure in den thierischen Knochen nachzuweisen, nachdem bereits Boyle (Works T. IV, p. 81) das Verbrennungsproduct des Phosphors als ein saures bezeichnet und Marggraf dasselbe als eine eigenthümliche Säure hingestellt hatte, welche durch Behandlung mit einem brennbaren Stoffe in der Glühhitze Phosphor entwickele. — Scheele gründete auf Gahn's Entdeckung sein neues Verfahren, Phosphor darzustellen, indem er weißgebrannte Knochen durch mehrtägiges Digeriren mit verdünnter Salpetersäure löste, durch Schwefelsäure den Kalk entfernte, die Flüssigkeit verdunstete, den Gips sorgfältig absonderte und dann die zur Syrupsdicke verdunstete Flüssigkeit mit Kohlenstaub mischte und in einem irdenen Destillirgefäß glühte. Dieses Verfahren, welches zuerst 1775 in der „Gazette salutaire de Bouillon" bekannt gemacht wurde, erhielt durch Nicolas und Pelletier (Journ. de Physique T. XI. et T. XXVIII.) insofern eine vortheilhafte Abänderung, daß Letztere auf 1½ Theile gebrannte Knochen 1 Theil Vitriolöl, mit 8 bis 10 Theilen Wasser verdünnt, unter einstündigem Kochen in einem zinnernen Kessel (Nicolas) oder in einem kupfernen (nach Pelletier) einwirken ließen. Nach Entfernung des Gipses wurde die Flüssigkeit eingedampft, der Salzrückstand geglüht und mit Kohlenstaub gemischt

in einer Retorte zersetzt. — Nach ihm wurden noch durch andere deutsche und französische Chemiker, als Crell, Chaptal, Richter u. A., Vorschriften zur Phosphorgewinnung bekannt, die hauptsächlich in dem Verhältniß der Schwefelsäure zu den Knochen und der Kohle zu den Abdampfungsrückständen von einander abwichen; doch erst durch Fourcroy und Vauquelin, welche 1797 in dem „Journ. de Pharmacie" T. I, Nr. IX. ihre Resultate über die Knochen und den nach der Entfernung des Gipses erhaltenen krystallinischen Salzrückstand veröffentlichten, wurde ein helleres Licht über die Ursachen verbreitet, welche der unvollständigen Zersetzung des Kalksalzes und den geringen Resultaten in der Phosphorgewinnung zu Grunde lagen. Sie fanden, daß keine Säure, so stark sie auch sei, die phosphorsaure Kalkerde der Knochen gänzlich zersetze, daß alle derselben nur einen gewissen Antheil Kalk entzögen, und daß immer nur ein phosphorsaures Kalksalz mit Ueberschuß von Phosphorsäure (phosphate acidule des chaux) resultire. Ihre gleich einfachen als genauen Analysen erklärten die geringen Resultate, welche Pelletier bei seiner Phosphorgewinnung erzielt hatte. Fourcroy und Vauquelin stellten die Verhältnisse fest, in welchen die Mengen der Schwefelsäure und der Knochen, behufs der völligen Zersetzung letzterer, stehen müßten und ermittelten ein für die Phosphorgewinnung vortheilhaftes Verfahren. Nach demselben werden die Knochen völlig weiß gebrannt und gepulvert. Hundert Theile dieses Knochenmehles übergießt man in einer irdenen Schale mit vierhundert Theilen Wasser und setzt nach und nach, unter häufigem Umrühren, vierzig Theile Schwefelsäure zu. Diese Mischung bleibt 24 Stunden stehen, wird sodann auf ein Filtrum gebracht, der Gipsrückstand ausgewaschen und zu den gemischten Flüssigkeiten so lange ein Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gesetzt, als noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd entsteht. Letzterer wird, nachdem er auf einem Filtrum gut ausgewaschen worden ist, getrocknet und mit ungefähr dem sechsten Theile Kohlenpulver gemischt. So vorbereitet, kommt das Gemenge in eine irdene Retorte, deren Hals so in ein Gefäß mit Wasser taucht, daß die Mündung desselben unter der Oberfläche des Wassers liegt. Das Feuer wird nach und nach bis zum Rothglühen der Retorte gesteigert, wo nach der Entwickelung von phosphorhaltigem Kohlenwasserstoffgas (Trommsdorff) der Phosphor als eine Substanz, welche dem geschmolzenen Wachse gleicht, heraustropft und in kaltem Wasser erhärtet.

Eine spätere Vorschrift von Berzelius (Journ. der Chemie und Physik Bd. III, S. 33) läßt die Auflösung der gebrannten Knochen in Salpetersäure mit Bleizuckerlösung zur Fällung des phosphorsauren Bleioxydes behandeln, das erhaltene Bleisalz mit Schwefelsäure digeriren, das schwefelsaure Bleioxyd durch Absetzen entfernen und die noch Schwefelsäure haltende Phosphorsäure in einem Porzellan- oder Platingefäß zur Trockne verdunsten. Drei Theile des verdunsteten Rückstandes werden mit einem Theil Holzkohlenpulver gemengt und in einer Porzellanretorte bei Weißglühhitze der Phosphor gewonnen.

Ein von dem Obigen völlig abweichendes Verfahren wurde durch Wöhler (Pogg. Annalen Bd. XVII.) empfohlen, welches darin bestand, daß man gepulverte Knochenkohle mit feinem Quarzsand und etwas Kohlenpulver mischte und das Ganze in irdenen Cylindern einer sehr hohen Temperatur aussetzte. Diese

Methode würde unbedingt über alle anderen den Sieg errungen haben, wäre nicht der Aufwand an Brennmaterial und Thoncylindern ein zu hoher und die Resultate in der Praxis von der Theorie zu weit entfernt, die Zersetzung der Knochen mithin eine zu unvollkommene, als daß es möglich wäre, im Großen dieses Verfahren mit Glück handhaben zu können. Die Ausführung der trefflichen Idee scheitert an dem zu hohen Schmelzpunkte der Silicate im Allgemeinen und läßt eine völlige Zersetzung des Kalkphosphates durch Kieselsäure und Kohle, selbst unter Hinzufügung von Flußmitteln, bis jetzt noch immer in Frage gestellt.

Die mit der Einführung der Streichzünder so hoch gesteigerte Phosphorconsumtion nöthigte die Producenten, zu den einfachsten Verfahrungsweisen zurückzukehren. Dem Fabrikanten bleibt jederzeit die Aufgabe zu lösen, ein Product unter Benutzung aller sich darbietenden praktischen Vortheile zu liefern und nöthigt ihn, von allen complicirten Apparaten absehend, sich zur Erzielung günstiger Resultate der einfachsten und billigsten Mittel und Wege zu bedienen. Die Praxis hat daher bis jetzt dem Nicolas-Pelletier'schen Verfahren, unter Hinzuziehung der neuesten Erfahrungen im Gebiete der Chemie, den Vorzug angedeihen lassen, obgleich, wie sich aus dem Verlauf dieser Abhandlung ergeben wird, auch ihm noch Mängel anhaften, deren Abhülfe der Verfasser durch eine Veränderung der Methode in der Behandlung der Knochen und Verwerthung der Destillationsrückstände zu erreichen hofft.

24 Theorie der Knochenzersetzung bei der Phosphorfabrikation.

Die Resultate der Knochenanalysen, welche uns jetzt von Berzelius, Heintz u. A. vorliegen, geben im Mittel dieselben zusammengesetzt aus:

30 Proc. Leim,
58 » phosphorsaurem Kalk,
8 » kohlensaurem Kalk,
4 » Fluorcalcium, Chlornatrium und Magnesiasalzen.

Die Zusammensetzung des phosphorsauren Kalkes, als der für den Phosphorfabrikanten wichtigsten Verbindung in den Knochen nach der Formel ($3\,CaO, PO_5$), darf wohl seit der in Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 267 von Heintz veröffentlichten Arbeit nicht mehr in Zweifel gezogen werden, und die Einfachheit, welche durch die Annahme derselben in der Berechnung eintritt, erleichtert den Ueberblick des der Phosphorgewinnung zu Grunde liegenden Zersetzungsprocesses obiger Verbindung.

Nach dem Schema:

$$(3\,CaO, PO_5) + 2\,(SO_3, HO) = 2\,(CaO, SO_3) + (CaO, 2\,HO, PO_5)$$

und

$$3\,(CaO, 2\,HO, PO_5) + 10\,C = (3\,CaO, PO_5) + 10\,CO + 6\,HO + 2\,P$$

lassen sich die Verhältnisse am sichersten bestimmen, welche in den Mengen der auf die Knochen einwirkenden Schwefelsäure einzuhalten sind; es bietet dasselbe in gedrängter Kürze die der Phosphorgewinnung zu Grunde liegende Idee.

Die den Knochen innewohnenden organischen, hauptsächlich die Leim gebenden Bestandtheile, sind bis jetzt, trotz der mannigfaltigsten Vorschläge, die eine Trennung der organischen und unorganischen Knochenbestandtheile durch Kochen mit Wasser oder

Behandlung mit Säuren im Auge hatten, wohl überall da verloren gegeben worden, wo der Hauptzweck der Knochenzersetzung die Darstellung des Phosphors war. Der Umweg, welchen man bei der Extraction der frischen Knochen mittelst Säure behufs der Gewinnung des phosphorsauren Kalkes einschlagen muß, wurde aus vielen, oft wohl kaum haltbaren Gründen unterlassen; man begnügte sich mit der Leimgewinnung, wo diese der Hauptzweck der Knochenzersetzung war, und ließ die Phosphorsäure haltenden Laugen den Feldern zu Gute gehen; oder man zerstörte durch das Brennen der Knochen alle Leimsubstanz und begnügte sich mit der Zersetzung des phosphorsauren Kalkes.

Die in mehrere Lehrbücher der Chemie übergegangene Methode der Ausfällung des phosphorsauren Kalkes aus der salzsauren Lösung mittelst Kalkmilch und Zersetzung des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelsäure findet in der Praxis nirgends Anwendung, weil durch den niederfallenden phosphorsauren Kalk sehr viel kohlensaurer und Aetzkalk mit abgeschieden wird, durch deren spätere Sättigung der Aufwand an Schwefelsäure um das Doppelte steigen, die Production an rohem Phosphor auf ein Minimum herabsinken kann. Gleichzeitig ist der während der Verdampfung der Laugen in der Bleipfanne sich abscheidende Gipsniederschlag so stark, daß einer schnelleren Zerstörung der Bleipfannen nur mit großem Zeit- und Arbeitsaufwande entgegengetreten werden kann.

Die Knochen werden daher wohl noch in den meisten Phosphorfabriken durch Brennen von ihren organischen Bestandtheilen befreit und überall da, wo dieses Verfahren gehandhabt wird, zerfällt die Phosphorgewinnung in folgende Haupttheile:

1. Das Brennen der Knochen und Pulvern derselben.
2. Die Zersetzung des Knochenmehles mit Schwefelsäure und Behandlung der eingedampften Lösung mit Kohle.
3. Die Phosphordestillation in Galeerenöfen.
4. Die Reinigung, Aufbewahrung und Verpackung des Phosphors.

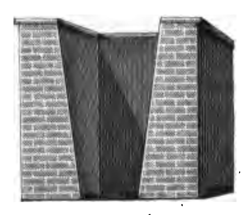
I. Das Brennen der Knochen und Pulvern derselben.

Die frischen Knochen werden größtentheils aus den der Phosphorfabrik zunächst liegenden Abdeckereien geliefert; sie bilden oft noch die vollständigen Skelette der gefallenen Thiere. In der Nähe von Zuckerfabriken wendet man bisweilen die als Klärungsmittel untauglich gewordene Knochenkohle an; es kann dieselbe jedoch ihres fein vertheilten Zustandes wegen nur schwierig und unter nicht unbedeutendem Zeit- und Kostenaufwand weiß gebrannt werden, weshalb ihr Ankaufspreis ein billiger sein muß, soll er dem Fabrikanten Vortheil bieten. 25

Die Oefen, deren man sich zum Brennen der Knochen bedient, sind, in kleinerem Maßstabe ausgeführt, den Kalköfen nicht unähnlich. Auf der 0,86 Meter breiten Sohle eines solchen (in der Zeichnung durchschnittenen) Schachtofens (Fig. 17 a. f. S.) breitet man einen Rost von trocknem weichen Holz, schüttet auf diesen die Knochen, entzündet das Holz und unterhält nun durch Aufschütten frischer Knochen in dem 3,5 Meter hohen, oberhalb 1,15 Meter breiten Schacht des Ofens das

Feuer, welches in den den Knochen anhängenden Fetttheilen und Fleischüberresten immer neuen Zündstoff findet. Die gebrannten Knochen werden aus einer von der Ofensohle ausgehenden Seitenöffnung von 0,55 Meter Breite und 0,4 Meter Höhe, die durch einen eisernen Schieber geschlossen werden kann, gezogen und mit dem Auffüllen frischer Knochen fortgefahren. Um die Gluth des Ofens während der Nacht zu erhalten, ohne einen Arbeiter dabei beschäftigen zu dürfen, so daß am folgenden Morgen mit dem Auffüllen frischer Knochen fortgefahren werden kann, bedeckt man den Schacht mit den Retortenrückständen der Phosphoröfen, welche hauptsächlich aus Kohle und phosphorsaurem Kalk bestehen (siehe unten), unter welchen die Hitze während der Nachtzeit erhalten werden kann, so daß sie am andern Morgen, nach Hinwegräumung der pulverigen Masse, in aufgeschütteten frischen Knochen neue Nahrung findet. Die Unterhaltung des Ofens erfordert die Anwesenheit eines Arbeiters, der mit dem Hinzuführen der frischen und der Wegschaffung der gebrannten Knochen in ein dem Ofen möglichst nahe gelegenes Local beschäftigt ist. Behufs der Controle muß derselbe die zum Ofen geführten und aus demselben erhaltenen Knochen nach der Anzahl der Karren, welche er damit füllte, notiren, nachdem er beim Beginn der Operation aus der Gewichtssumme von 10 Karren frischer und 10 Karren gebrannter Knochen das Mittel genommen hat. Es hat sich nun ergeben, daß 100 Pfund frische Knochen 55 Pfund gebrannte liefern, so daß also 45 Gewichtsprocente der Knochensubstanz bei dem Brennproceß dem Fabrikanten verloren gehen. Die bei dem Calcinationsproceß der Knochen entweichenden Dämpfe verbreiten über die nächste Umgebung der Phosphorfabrik einen so höchst unangenehmen Geruch, daß deren Entfernung oder Vermeidung als eine Aufgabe von Wichtigkeit betrachtet werden muß. Payen hat zu diesem Zwecke einen Knochenbrennofen construirt, der ihn in den Stand setzt, durch Verbrennung aller Gase den unangenehmen Geruch zu vermeiden und die Operation wohlfeiler zu machen. Die detaillirte Beschreibung dieses Ofens nebst Abbildung desselben befindet sich in dessen „Précis de chimie industrielle“ und Dingler's polyt. Journ. Bd. CXV, S. 55. Dieser Knochenbrennofen ist ein stehender cylindrischer Schachtofen, mit oberhalb verengter Oeffnung, dessen unterer Theil mit einem Schornsteine communicirt, so daß, wenn der Ofen im Gang und mit frischen Knochen gefüllt ist, die entweichenden Gase eine weißglühende Masse durchstreichen und mithin völlig verbrennen müssen. Der Anwendung dieses Ofens steht jedoch, wie die Praxis gelehrt hat, ein Constructionsmangel entgegen, indem durch die nach unten schlagende Flamme, sowie durch die von oben einströmende kältere Luft die über den brennenden Knochen aufgeschütteten frischen, feuchten Knochen zu schwierig entzündet werden, als daß ein constanter, ungestörter Ofenbetrieb ermöglicht werden kann.

Fig. 17.



Um diesem Uebelstande entgegenzutreten, glaube ich durch die Construction eines Ofens mit nach oben gerichtetem Zuge einen Vortheil erreicht zu haben. Der aufrecht stehende, cylindrische, nach oben und unten sich verjüngende Schacht *A* (Fig. 18) ist durch den Fuchs *c* und den Zug *B*, als Feuerungsraum einer Pfan-

nenfeuerung, mit dem Schornstein C in Verbindung gesetzt, so daß die durch den Fuchs entweichenden Kohlenwasserstoffe der verkohlenden Knochen über die Rostfeuerung d streichen und daselbst entzündet werden müssen. Die Beschickung des Ofens mit frischen Knochen geschieht, nachdem durch die um die Sohle des Ofens seitlich angebrachten drei Oeffnungen bbb ein Holzrost gelegt und entzündet ist, durch die Oeffnung a, welche mit einer Klappe von starkem Eisenblech geschlossen wird, die durch eine über Rollen gehende Kette bequem gehandhabt werden kann. Die an den unteren Seiten des Ofens angebrachten Oeffnungen b dienen gleichzeitig zur Entfernung der herabsinkenden gebrannten Knochen, sowie als Zugöffnungen, und sind zu diesem Behufe mit Klappen oder Schiebern von Eisenblech versehen, welche je nach dem Gange des Ofens geöffnet oder geschlossen werden können. Die über dem Canal B aufgestellten Abdampfpfannen e dienen zur Verdampfung der unten näher besprochenen Laugen. Eine solche Construction des Knochenbrennofens gestattet das Brennen der Knochen zu jeder Jahreszeit, während bei den oberhalb offenen Oefen — die im Freien aufgebaut werden, indeß die Errichtung dieses Ofens auch im Innern der Fabrikgebäude möglich ist — im Winter und bei ungünstiger Witterung ein ungestörter Ofenbetrieb kaum zu ermöglichen ist.

Fig. 18.

Die Zerkleinerung der weißgebrannten Knochen wird durch Walz- oder Pochwerke bewerkstelligt, welche je nach der Lage der Fabrik mittelst Pferde-, Wasser- oder Dampfkraft getrieben werden.

Es ist bei dieser Operation darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Knochenpulver eine zur vollständigen Zersetzung mittelst Schwefelsäure passende Feinheit besitze, da sich in der Praxis herausgestellt hat, daß bei zu feiner Zertheilung der Knochensubstanz dieselbe zu leicht zusammenballt und dadurch eine Einwirkung der Säure auf alle Theile, selbst bei noch so fleißiger Agitation der Mischung, schwierig, oft völlig unmöglich macht, zumal wenn die gebildeten Klumpen sich mit einer Gipsschicht umgeben haben, welche der Säure den weiteren Zutritt versperrt. Umgekehrt geht durch eine zu geringe Zerkleinerung der Knochen die Zersetzung derselben sehr langsam und oft unvollständig von statten; es kann daher als der geeignetste Grad der Zertheilung das Korn von Linsengröße angesehen werden; dasselbe gestattet eben so schnell der Säure den Zutritt, als es durch seine geringe Feinheit ein Zusammenballen oder Stäuben in keiner Weise befürchten läßt.

II. Zersetzung des Knochenmehles durch Schwefelsäure und Behandlung der eingedampften Lösung mit Kohle.

26 Seitdem Fourcroy und Vauquelin (Scheerer's allgem. Journ. d. Chemie Bd. II, S. 699) nachgewiesen, daß sich bei der Zersetzung des phosphorsauren Kalkes durch Säuren ein lösliches saures phosphorsaures Kalksalz bilde, und Javal sich überzeugte, daß reine Phosphorsäure, mit Kohle geglüht, wenig oder keinen Phosphor gebe, indem sich erstere schon bei einer Temperatur verflüchtigt, die niedriger als die zu ihrer Zersetzung erforderliche ist, sind die Verhältnisse festgestellt, welche in den zur Bildung des sauren löslichen Kalkphosphates nöthigen Mengen Schwefelsäure eingehalten werden müssen. Nehmen wir nach der von Payen gegebenen Zusammensetzung der Knochenasche in derselben 80 Procent Kalkphosphat und 18 Proc. kohlensauren Kalk an, so erfordern erstere 41,02, letztere 14,4 Gewichtstheile wasserfreie Schwefelsäure; 100 Kilogrm. Knochenmehl also in bequemeren Zahlen 55,5 Kilogrm. wasserfreie Schwefelsäure

= 106,73 Kilogrm. Schwefelsäure von 50 Proc. (= 1,5255 specif. Gewicht)
= 85,68 » » » 60 » (= 1,7047 » »)
= 73,63 » » » 66 » (= 1,8340 » »)

In der Phosphorfabrik, deren Verfahren wir in Folgendem mittheilen, läßt man auf 100 Kilogrm. Knochenmehl 100 Kilogrm. Schwefelsäure von 60 Proc. einwirken, eine Menge, welche die Berechnung um 14,32 Kilogramm übersteigt, bei deren Verwendung sich jedoch der Fabrikant der völligen Zersetzung des Kalkphosphates versichert halten darf.

Leykauf (Leuch's allgem. polyt. Ztg. 1835) läßt auf 50 Kilogrm. Knochenmehl 35 Kilogrm. Schwefelsäure von 66 Proc. einwirken, welche Menge der obigen Berechnung kaum nachsteht; und Karsten (Buchner's Repertorium Bd. XII, Heft 5) empfiehlt auf 100 Theile Knochenmehl 90 Theile rauchende Schwefelsäure von 1,850 specif. Gewicht, eine Menge, die das Resultat der Berechnung (58,16) fast um das Doppelte übersteigt; dieser Angabe gegenüber verwendet Payen auf 40 Kilogrm. Knochenmehl 17 Kilogrm. Schwefelsäure von 50 Proc., während der Theorie nach 42,69 Kilogrm. solche Schwefelsäure erforderlich sind.

Dieses, sowie ein an einer anderen Stelle seiner Abhandlung festgesetztes Verhältniß von 50 Kilogrm. Schwefelsäure auf 100 Kilogrm. Knochen läßt kaum eine völlige Zersetzung des Knochenmehles erwarten.

27 **Zersetzung des Knochenmehles.** Die Operation wird in Ständern aus Tannenholz von 1,3 Meter oberem und 1,25 Meter unterem Durchmesser (im Lichten) ausgeführt; die Holzstärke beträgt 33 Millimeter; jeder Ständer ist mit zwei starken eisernen Reifen gebunden, welche, um sie vor dem zu starken Einfluß der Säure zu schützen, mit schwarzem Pech überzogen werden. In jedes dieser Gefäße werden 140 Kilogrm. Knochenmehl gebracht und dieses mit so viel

kochendem Wasser angerührt, daß letzteres das Pulver eben bedeckt, und dann 140 Kilogrm. Schwefelsäure von 60 Proc., unter stetem Umrühren der durch die entweichende Kohlensäure lebhaft schäumenden Flüssigkeit mit einem hölzernen Spatel, zugegossen.

Dieses Gemisch läßt man 48 Stunden auf einander einwirken, während welcher Zeit ein Arbeiter mit dem fleißigen Umrühren desselben beschäftigt ist. Payen läßt zuerst das Gemenge von Wasser und Schwefelsäure (100 Kilogrm. des ersteren und 17 Kilogrm. der letzteren) in die Kufe, welche mit Blei ausgefüttert ist, gießen, dann 40 Kilogrm. Knochenpulver zusetzen und wiederholt dieses Verfahren noch dreimal, so daß 160 Kilogrm. Knochen durch 68 Kilogrm. Schwefelsäure von 50 Proc. zersetzt werden, läßt dann die Masse unter zeitweiligem Umrühren 12 Stunden auf einander einwirken, 8 bis 10 Stunden absetzen und hierauf die klare Flüssigkeit abziehen. Nach dem ersteren Verfahren hat sich nach Verlauf von 48 Stunden die gewöhnlich grau erscheinende Knochenmasse in einen dicken, weißen Brei verwandelt, auf welchen nun bis zum oberen Rande des Ständers unter Umrühren Wasser gegossen und 12 Stunden lang absetzen gelassen wird. Nach dieser Zeit zieht man die über dem Bodensatz von schwefelsaurem Kalk stehende helle Flüssigkeit mittelst bleierner Heber so vollständig als möglich ab; sie zeigt am Aräometer 8 bis 10° B. (1,0582 bis 1,0740 specif. Gewicht) und wird durch hölzerne Kanäle nach den Bleipfannen geleitet. Der Gipsrückstand wird nochmals bis zur Hälfte der Ständerhöhe mit Wasser übergossen, gut gerührt und 6 Stunden stehen gelassen; die darüber stehende Lauge zeigt 5 bis 6° B. und wird gleichfalls auf die Bleipfanne gebracht, während die nach einem dritten Auswaschen des Gipsniederschlages erhaltene Ständerflüssigkeit, auf einer Bleipfanne erhitzt, zum Vermischen mit Schwefelsäure und Zersetzen frischer Mengen Knochenmehles verwendet wird.

Auswaschen des Gipses. Die Gipsmasse wird nun auf Auswaschständer mit doppelten Boden gebracht, wo sie durch eine mit grober Leinwand bedeckte Strohschicht von dem durchlöcherten Senkboden getrennt, mit Wasser bis zur völligen Erschöpfung ihres löslichen Kalkphosphatgehaltes ausgewaschen wird. Die ablaufende Flüssigkeit wird zur Vermischung mit Schwefelsäure in den Ansatzständern benutzt. In einer Phosphorfabrik Lyons sind die Auswaschgefäße terrassenförmig so aufgestellt, daß die von den oberen Ständern ablaufende Flüssigkeit auf tiefer stehende fließt, dieselben auswäscht und so nach Durchlaufung von 3 bis 5 solchen Gefäßen direct auf die Pfannen gebracht wird. 28

Nach Gentele kürzen viele Fabrikanten die Auslaugung des erhaltenen Gipses ab und erhalten zugleich stärkere Säuren, indem sie den Bodensatz von Gips, anstatt ihn mit Wasser aufzurühren, in mit Blei ausgeschlagene Kufen bringen, worin sich ein durchlöcherter Senkboden von Blei befindet; auf demselben wird eine Schicht sehr grober Quarzstücke, dann eine Schicht groben Quarzsandes, auf diese eine Schicht feinen Sandes eingelegt, und auf letztere wird der Gipsbrei ohne Aufwühlen des Sandes gegossen. Die anhängende Säure tropft nun davon ab, und durch eine ganz geringe Quantität Wasser kann alle Säure aus dem Gipse mittelst Verdrängung entfernt werden. Die Gipsschicht läßt sich nachher

vom Sande abnehmen, und dieses Sandfilter kann man lange ohne Erneuerung des feinen Sandes anwenden.

29 **Einfluss niederer Temperatur auf die Knochenzersetzung.** Die Erfahrung hat gelehrt, daß im Winter die Zersetzung der Knochensubstanz durch Schwefelsäure wegen der zu schnellen Abkühlung der letzteren nur langsam und oft unvollständig vor sich geht, mithin dem Fabrikanten ein Verlust an Phosphor erwächst, der bei Ueberhandnehmung dieses Uebels oft nicht gering ist. Gleichzeitig charakterisirt sich der aus solchen Flüssigkeiten erhaltene Phosphor durch sein schwammiges, gelbes Aussehen (im rohen Zustande), und die Operation der Zersetzung des Kalkphosphates mit Kohle ist von einer sehr heftigen Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas begleitet. Es ist bekannt, daß der Gips in kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem ist, mithin müssen die auf die Pfannen kommenden Laugen größere Mengen von Gips im Winter gelöst enthalten, welche auf den Pfannen während der Verdampfung einen so starken Absatz verursachen, daß dessen völlige Entfernung von der bis zur gehörigen Concentration gebrachten Lauge kaum zu ermöglichen ist, so daß er zum Theil mit in die Retorten gebracht wird, wo er als Behinderer der völligen Zersetzung auftritt; gleichzeitig bemerkten wir, daß eine bei strenger Winterkälte dargestellte Lauge im Verhältniß zu ihrem Phosphorsäuregehalt bedeutend größere Mengen Kalk enthielt, als in dem mit 2 Atom Wasser krystallisirenden sauren Kalkphosphat enthalten sein sollten, und zu deren Sättigung auch die vorhandene Schwefelsäure nicht hinreichte, von den also anzunehmen war, daß sie mit der Phosphorsäure verbunden vielleicht nach der Formel ($2\,CaO, HO, PO_5$) auftreten mußten; wäre dieses der Fall, so bedingt die Anwesenheit dieses Salzes in den Retorten eine größere Menge von Rückständen, die allerdings auch beobachtet wurde, aber dem Gips zur Last fiel, und eine um die Hälfte herabsinkende Phosphorproduction; denn nach dem Schema:

$$3\,(2\,CaO, HO, PO_5) + 5\,C = 2\,(3\,CaO, PO_5) + 5\,CO + P$$

liefern 3 Atome der zweibasischen Verbindung unter gleichen Verhältnissen nur 1 Atom Phosphor, während nach der oben ausgedrückten Formel 3 Atome des einbasischen Kalkphosphates (ich bediene mich dieser Nomenclatur der Kürze wegen, ohne auf die durch die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure unter diesen Namen existirenden Verbindungen derselben mit Kalk Bezug zu nehmen) 2 Atome Phosphor ausgeben.

Diese Erscheinungen veranlaßten die Fabrikanten in neuerer Zeit, sich zur völligen Zersetzung der Knochen des Dampfes zu bedienen; es werden deshalb in die Ständer Bleiröhren von 5 Centimeter lichtem Durchmesser eingesenkt, durch welche von einem Dampfkessel aus Dampf eintritt und durch sein Einströmen die Zersetzung in der Hälfte der bisher verwendeten Zeit bewirkt. Gleichzeitig wird durch die möglichst lange Erwärmung der Flüssigkeit die Auflöslichkeit des gebildeten Gipses unterdrückt und die Laugen können weniger wasserreich auf die Pfannen gelassen werden. Als einziger und größter Uebelstand treten diesem Verfahren die sehr dicht werdenden Gipsniederschläge selbst entgegen, indem letztere die Oeffnung der Röhren verstopfen, sobald diese auf den Boden des Ständers reichen, und dann heftige Explosionen verursachen, auf der anderen Seite aber in

Folge ihrer specifischen Schwere wenig bewegt werden, sobald der Dampf über denselben austritt; es muß daher während des Einströmens stark gerührt werden und die Ausmündung des Rohres bleibt 8 bis 10 Centimeter über dem Boden des Ständers, wodurch allerdings dem Uebel völlig vorgebeugt ist. In jedem Falle ist die Unterstützung der Knochenzersetzung mittelst künstlicher Wärme zu empfehlen, da der Vortheile zu bedeutende hervortreten, als daß deren Beachtung eine Hintansetzung verdiente.

Die Abdampfung der Laugen. Die Bleipfannen, welche zur Aufnahme der Laugen bestimmt sind, befinden sich hinter den Phosphoröfen und werden durch die von letzteren abgehende Wärme geheizt. Sie stehen auf einer über Eisenplatten ausgebreiteten Lehmschicht, zu dreien hinter jedem Ofen, jede 2,3 Meter lang, 1 Meter breit, 0,28 Meter tief; die Bleistärke beträgt 14 Millimeter. Unter ihnen läuft der Zug vom Ofen nach dem Schornstein hin, über ihnen sind zur Beschleunigung der Verdampfung hölzerne Bedachungen mit Dampffang angebracht, durch deren Anwendung folgende Effecte erzielt wurden: 30

Nr. der Pfanne	Höhe der Lauge in Meter	Stärke der Lauge	Nach 40 Stunden		Differenz	
			Höhe in Meter	Stärke	Höhe in Meter	Stärke
I.	0,241	8° B.	0,100	17° B.	0,141	9° B.
II.	0,241	12° B.	0,100	30° B.	0,141	18° B.
III.	0,212	4° B.	0,086	12° B.	0,126	8° B.

(Die Pfanne Nr. I. ist die dem Ofen zunächst stehende.)

In derselben Zeit schritt die Verdampfung in den unbedeckten Pfannen eines anderen Ofens um $^1/_4$ langsamer vor sich, und die auftretenden Verhältnißzahlen in Abnahme des Volumens und Zunahme der Concentration in bedeckten und unbedeckten Pfannen waren = 4 : 3.

Um das Ausbiegen des Bleies zu vermeiden, sind die Pfannen mit Steinplatten umgeben. In ihnen (den Pfannen) wird die Lauge nun auf 45° B. (= 1,45 specif. Gewicht) gebracht und dann ausgeschöpft. Letztere läßt, wie schon oben bemerkt, während der Verdampfung noch viel Gips als schweren, den Pfannenboden in dicker Lage bedeckenden Bodensatz fallen, welcher bei jeder neuen Füllung sorgfältig entfernt werden muß, um einem schnellen Schadhaftwerden der Pfanne vorzubeugen.

Das Füllen derselben, die Controle über die Stärke der Lauge, sowie die Entfernung letzterer von den Pfannen wird von denselben Arbeitern verrichtet, welche mit der Zersetzung des Knochenmehles in den Ansatzständern beschäftigt sind, es ist daher von Vortheil, daß, sobald die Localitäten es gestatten, die Ständer, deren für jeden Phosphorofen mindestens sechs sein müssen, nicht zu weit von den Bleipfannen entfernt sind.

Es ist wegen der nur zu häufig eintretenden Reparaturen an den Phosphoröfen nothwendig, daß immer ein gewisser Vorrath von 45° B. haltender Lauge gehalten werde, damit durch die theilweise Unthätigkeit der Abdampfpfannen der Gang nicht gestört sei. Ebenso ist es von Vortheil, daß außer den an den Oefen befindlichen Bleipfannen noch eine Reihe derselben mit besonderer Feuerung aufgestellt sei, damit es, bei eintretenden Hindernissen in der Verdampfung, den im Betrieb begriffenen Oefen nicht an Material fehle.

31 **Fabrikation der „Masse“.** Die auf 45° B. gebrachte Lauge wird zu 177,5 Kilogrm. mit 47 Kilogrm. Holzkohlenpulver von Linsengröße gemischt und in zwei gußeisernen Kesseln von 1,15 Meter oberem Durchmesser und 0,44 Meter Tiefe, mit separater Feuerung, verdampft. Nach Verlauf von $1^1/_2$ bis 2 Stunden beginnt die Flüssigkeit stark zu schäumen und droht über den Kessel zu steigen, weshalb sie von dem Arbeiter mit einem Besen geschlagen und vorsichtig bewegt werden muß. Einige Stunden später, nachdem sich der Schaum verloren hat, beginnt eine starke Entwickelung schwefligsauren Gases, welches durch vortheilhafte Ventilation möglichst schnell aus dem Arbeitslocal entfernt werden muß. Eine dachförmige Ueberdeckung der Kessel mit hohem Abzugsrohr reicht oft schon hin, die sehr beschwerliche Arbeit weniger gefahrvoll zu machen. Gentele empfiehlt, diese gußeisernen Pfannen mit einem steinernen Gewölbe zu überdecken, das vorn eine Arbeitsöffnung hat, durch welche man die Kessel beschicken und entleeren, sowie das Umrühren darin vornehmen kann. An der hinteren, dem Arbeitsloche entgegengesetzten Seite communicirt das Gewölbe durch eine Oeffnung mit dem Schornstein der Kesselfeuerung, so daß die sich entwickelnden Gase dahin abziehen. Mit der eintretenden Gasentwickelung verdickt sich die »Masse« und nimmt nun die stete Gegenwart des Arbeiters in Anspruch, welcher durch unausgesetztes Rühren mit einem langen eisernen Spatel ein Festbrennen auf dem Kesselboden verhüten muß. Sobald die Masse sich zu ballen beginnt, wird sie von dem Arbeiter durch ein Sieb gerieben, welches aus einem durchlöcherten Kupferblech gearbeitet ist, dessen Löcher 7,4 Millimeter Durchmesser haben. Es schreitet nun die Austrocknung der durchgeriebenen Masse sehr langsam und bei sehr schwachem Feuer nur so weit vor sich, daß sich dieselbe, ohne zu stäuben, bequem durch das Sieb reiben läßt, sie muß noch dampfen und die Hand, ohne anzukleben, schwach befeuchten. In diesem Punkte weichen die literarischen Angaben völlig von der obigen ab. Payen, Dumas und Leykauf lassen die Masse bis zum Rothglühen des Kessels, zum staubigen Pulver eintrocknen (nach Dumas in einem mit Thon beschlagenen kupfernen Kessel), doch ergiebt sich aus Folgendem, wie sehr ein gewisser Wassergehalt die Ausbeute begünstigt. Es wurden gleiche Mengen staubig trockner Masse mit Sand und mit steigender Menge Wasser gemischt, in Retorten unter gleichen Verhältnissen geglüht, woraus sich folgende Resultate ergaben:

4,378 Kilogr. trockne Masse mit 0,467 Kilogr. Sand gab 1,315 Kilogr. Phospor,
» » » » » 0,116 » Wasser » 1,724 » »
» » » » » 0,233 » » » 1,797 » »
» » » » » 0,350 » » » 1,680 » »

Aus diesem Verhältnisse ergiebt sich, daß ein Feuchtigkeitsgehalt von unge-

fähr 5,5 Proc. für die Phosphorgewinnung von Vortheil ist, welche Erscheinung durch die Eigenschaft der Phosphorsäure, im Hydratzustande leichter als im wasserfreien durch Kohle zersetzt zu werden, zu erklären sein dürfte. Jedenfalls liegt ein nicht geringer Grund zur größeren oder geringeren Phosphorausbeute in der obigen Operation, auf deren geregelten Verlauf daher besondere Rücksicht genommen werden möchte.

Das Verfahren, welches Leykauf (Leuch's polytechn. Ztg. 1835 und Journ. für prakt. Chemie 1840) zur Verdampfung und Verdickung der Lauge mittelst Kohle einschlägt, stimmt mit dem, welches Dumas in seinem Lehrbuche erwähnt, fast überein. Die letzte Nachricht Leykauf's empfiehlt den Fabrikanten das Mischen und Glühen des sauren phosphorsauren Kalkes erst mit 1 Proc. Kohlenpulver vorzunehmen, Wasser und schweflige Säure zu entfernen und dann die übrigen gut ausgeglühten Kohlen zuzumischen. Es bleibt auch hier der Werth des Verfahrens der praktischen Erfahrung anheimgestellt.

III. Die Phosphordestillation in Galeerenöfen.

Das oben beschriebene Gemisch, welches durch Verdampfung von 177,5 Kilogrm. der 45° B. haltenden Lauge mit 47 Kilogrm. Kohlenpulver erzielt wurde, wiegt getrocknet 136,5 Kilogrm. und wird, nachdem es in einem bedeckten Gefäße abgekühlt ist, in die Retorten (Fig. 19 und 20) vertheilt. Je nach dem Betriebe der Fabrik, nach dem Brennmaterial, dessen gute Auswahl für den Fabrikanten eine Hauptaufgabe sein muß, weichen die Oefen an Größe und Bauart sehr von einander ab. Es liegen fast von Jedem, der über Phosphorgewinnung geschrieben hat, andere Constructionen vor, deren vollständige Aufzählung das Ziel der hier gestellten Aufgabe überschreiten würde. Als von praktischem Werthe verdienen folgende Ofeneinrichtungen der Erwähnung: Der Reverberofen, dessen Dumas erwähnt, eignet sich zwar nur für eine Retorte, zeichnet sich aber durch vorzüglich guten Zug und durch leicht zu handhabende Ventilationseinrichtungen aus; er diente, so lange die Phosphorfabrikation noch nicht den jetzigen Umfang erreichte, als der einzige und beste Ofen zur Darstellung des Phosphors. 32

Fig. 19.

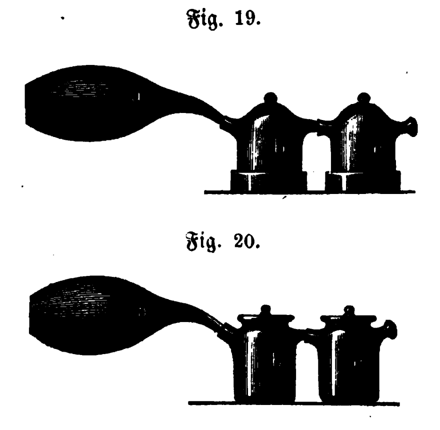
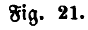


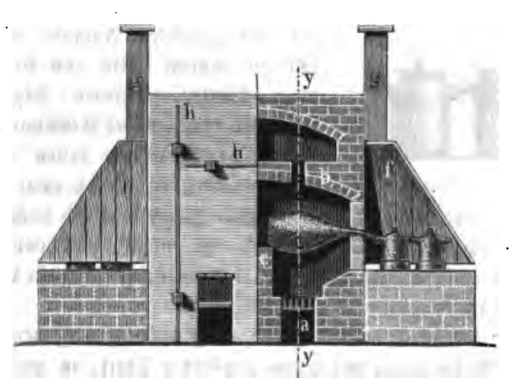
Fig. 20.

Der unter dem Namen alandrier bekannte und in Frankreich angewendete Ofen besteht aus einem Backsteingemäuer mit einem gewölbten Theil, in welchen die Retorte zu liegen kommt. Der Feuerraum ist nicht unmittelbar unter der Retorte, sondern etwas entfernt, und die Flamme geht durch einen wagerechten

oder schiefen Canal, umspielt die Retorte in dem gewölbten Raume und entweicht durch eine über die Retorte gesetzte Kuppel. Die Oefen für zwei Retorten sind länglich viereckig, in der Mitte der Höhe mit einer Rinne von Backsteinen, 11,5 Centimeter breit und 58 Centimeter hoch, versehen, die mit dem oberen Theile des Heerdes communicirt und dient, um die Flamme in den Raum einzuführen, wo die Retorten sind. Der Raum ist an dem Boden des Ofens viereckig, gewöhnlich von 38 Centimeter Breite auf 80 Centimeter Länge, dann ist er an einer Seite des Ofens, in zwei Drittel seiner Höhe, gewölbt, um die Retorten größtentheils zu bedecken. Die Wölbung, deren Spitze 40 Centimeter von dem Boden des Ofens absteht, ist an jedem Ende des Ofens geschlossen, in der Mitte bleibt aber ein offener Raum, um die Retorten hineinzubringen. Sind sie darin, so schließt man den Ofen mit Backsteinen und Thon. Will man vier Retorten anwenden, so wird an den ersten Ofen ein zweiter angebracht, deren jeder einen eigenen Feuerheerd hat, damit bei einem Unfall nicht die Arbeit aller Retorten unterbrochen werde. Die Abbildung dieser Oefen befindet sich im Dictionnaire techn. (XVI, p. 120).

Payen beschreibt in seiner mehrerwähnten Abhandlung einen Galeerenofen mit doppelter Ueberwölbung, in deren jede eine Reihe von fünf Retorten gesetzt werden könne. Der Feuerraum ist seitwärts von den Retorten und etwas unter dem sie unterstützenden Canal angebracht; die Flamme, welche sich unter dem ganzen Gewölbe verbreitet, entweicht durch Feuerzüge, die sich über jeder Retorte befinden; die Züge sind allmälig sich erweiternd hergestellt, um die Temperatur besser zu reguliren. Die Verbrennungsproducte ziehen unter ein Hauptgewölbe, welches sich gegen den Schornstein im Centrum richtet. Eine auf gußeiserne Platten gelegte Bleipfanne, worin man einen Theil der Auflösungen abdampfen kann, gestattet die abziehende Hitze zu benutzen, so daß sich der obere Theil des Ofens nicht zu stark erhitzt. Im Hauptprincip mit dieser Construction übereinstimmend, sind die Galeerenöfen eingerichtet, in denen gleichzeitig 36 Retorten der Flamme ausgesetzt sind, und von welchen Fig. 21 die Vorderansicht des zur Hälfte aufgebrochenen Ofens, Fig. 22 Seitenansicht und Querdurchschnitt nach der Linie xx, Fig. 23 Längendurchschnitt nach der Linie yy in Fig. 21 darstellen.


Fig. 21.



Ueber zwei Aschenfälle, welche durch ein 0,286 Meter über den Rost sich erhebendes Gemäuer (Fig. 21 *e*) getrennt sind, ist das 0,7 Meter breite, 0,517 Meter hohe Gewölbe *b* aus feuerfesten Backsteinen gespannt, in dessen beiden Seiten neun 0,345 Meter breite, 0,460 Meter hohe gewölbte Oeffnungen zum Einlegen

zweier Retorten in jede derselben gelassen sind (die Zeichnungen der Längendurchschnitte, Fig. 22 und Fig. 23, stellen nur den vordern und hintern Theil des

Fig. 22.

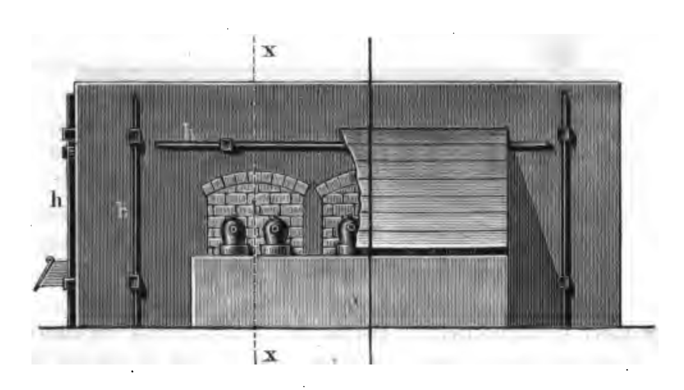
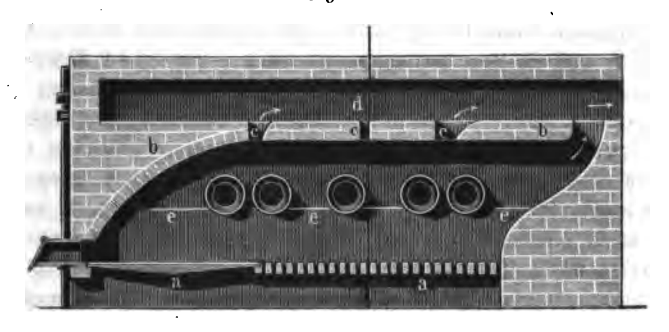


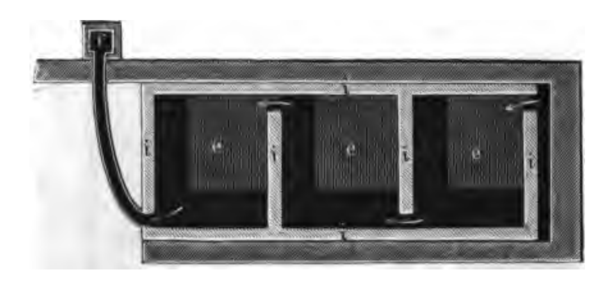
Fig. 23.



Ofens dar). Durch die Zugöffnungen *c*, welche 0,28 Meter hoch sind und sich nach dem hinteren Ende des Ofens erweitern, ist das Gewölbe mit dem Zuge *d* in Verbindung gesetzt, welcher schwach gewölbt, 0,175 Meter hoch und 0,695 Meter breit ist und mit dem unter die Pfanne streichenden Zuge correspondirt. Das 0,2 Meter breite Gemäuer *e* (Fig. 23) trennt die beiden Roste und dient gleichzeitig als Unterlage der quer über die Feuerung paarweise in die seitlichen Gewölböffnungen gelegten Retorten. Der Rost, welcher, 0,55 Meter lang, bis zum Beginn des ersten Retortenpaares aus Eisenstangen besteht, wird bis an das hinterste Retortenpaar durch Ziegel fortgesetzt, welche 0,01 Meter weit auseinanderliegen, um die Asche der ziemlich bis an das hintere Ende gebrachten Holzscheite durchfallen zu lassen. Der ganze Ofen ist 1,61 Meter hoch, 1,325 Meter breit und je nach der Zahl der Retortenpaare 6,6 bis 7 Meter lang. Sein hinteres Ende stößt an ein mit dem oberen Ofengewölbe *d* horizontal errichtetes Gemäuer, auf welchem die Bleipfannen angebracht sind, unter denen der 0,2 Meter hohe

Zug die aus dem Phosphorofen kommende Hitze nach dem Schornstein führt. Fig. 24 stellt den Bau dieses Zuges nach Hinwegnahme der Bleipfannen dar; es

Fig. 24.



sind zur größeren Concentration der Wärme und zur Regelung des Luftzuges quer über den Zugraum Zungen aus Backsteinen errichtet, um welche der Rauch gezwungen ist zu streichen und seine Wärme an die über denselben und auf ihnen liegenden Eisenplatten abzugeben, auf welche die Bleipfannen, durch Einsetzen in eine 0,02 Meter hohe Lehmschicht, errichtet sind. Die Retorten (Fig. 19 und Fig. 20) sind flaschenförmige dünne Gefäße, aus einem porösen Thon angefertigt, welche so lang sind, daß sie noch mit ihrem gekrümmten Halse 0,14 Meter aus der Gewölbmauer herausragen, während sie mit ihrem hinteren Ende auf dem Gemäuer *e* ruhen können. Bevor sie mit der getrockneten Masse gefüllt werden, müssen sie zwei- bis dreimal mit einem dünnen Lehmbrei bestrichen und nach jedesmaligem Bestreichen getrocknet werden. Ehe sie in Gebrauch genommen werden, prüft man, indem man sie bis an den Hals unter Wasser hält, durch Hineinblasen, ob sie beschädigt sind, was durch Aufsteigen von Luftblasen im Wasser erkannt werden würde. Ist dies nicht der Fall, so senkt man sie sogleich in einen dünnen Lehmbrei, welcher, sobald er zu quarzreich sein sollte, mit etwas Pferdedünger vermengt ist, und stellt dann die Retorten zum Abtrocknen auf die obere Fläche der dachartigen, hölzernen Bedeckung der Vorlagen (Fig. 21). Hierauf werden sie mit dem kohlehaltigen, sauren Kalkphosphat, der Masse, gefüllt und dann paarweise in die Seitenöffnungen des Ofens eingelegt, letztere hierauf mit Ziegeln zugesetzt, mit Lehm bestrichen und während der Ofen langsam durch ein schwaches Feuer angewärmt wird, die Vorlage an den über das Gemäuer herausragenden Hals der Retorte angesetzt. Als Vorlagen werden besonders zwei Formen (Fig. 19 und Fig. 20) benutzt, die älteste ist die Topfform (Fig. 20). Diese Gefäße, deren Durchmesser oben und unten 0,12 Meter im Lichten ist, werden, mit Deckeln geschlossen, welche mittelst Lehm aufgesetzt sind; sie werden bis an den Hals der nach oben gehenden röhrenförmigen Oeffnung mit Wasser gefüllt und durch diesen Röhrenansatz mit dem Retortenhals verbunden, der in denselben ein Stück hinein, doch nicht in das Wasser reichen darf. Auf der entgegengesetzten Seite befindet sich ein gleiches nach unten geneigtes Rohr, welches dazu bestimmt ist, mit einer zweiten Vorlage *c* vereinigt zu werden, welche ebenfalls zur Aufnahme des letzteren eine nach oben stehende röhrenförmige Oeffnung besitzt, an der entgegengesetzten

Seite aber in einem durchbohrten Knopf endigt, der als Ausströmungsöffnung der Gase dient. Jeder dieser Töpfe ist 0,168 Meter hoch, bauchig geformt, von glasirtem Thon. Die andere Form der Vorlage, die Haube (Fig. 19 *b* und *c*) besteht aus einem oben geschlossenen, unten offenen, hutförmigen Gefäße, welches in einen mit Wasser gefüllten Untersetzer gestülpt wird. Diese Gefäße sind bis an die Spitze 0,18 Meter hoch, ihr unterer Durchmesser beträgt 0,154 Meter, die an die Retorte stoßende, nach oben zeigende Röhrenöffnung ist 0,07 Meter weit, die Untersetzer sind 0,01 Meter hoch und haben 0,240 Meter lichten Durchmesser. Die Befestigung der Vorlagen, deren je zwei zu einer Retorte gehören, unter sich und mit den letzteren geschieht mittelst fetten Lehms, dem man etwa 1/4 Pferdedünger zugemischt hat. Die Füllung der topfförmigen Vorlagen, wie die der Untersetzer mit Wasser wird vor dem Ansetzen derselben an die Retorte vorgenommen und darf nur soweit gehen, daß der Hals der Retorte und der ersten Vorlage noch wenigstens 0,01 Meter über dem Wasser ausmündet. Sobald diese Arbeit beendigt, wird das Feuer in dem Ofen verstärkt. Der oben beschriebene Ofen ist nur für Holzfeuerung eingerichtet; jede Operation erfordert 0,3525 Cubikmeter, dem Gewichte nach ungefähr 934,6 Kilogrm. völlig lufttrocknes weiches Tannenholz. Die Dauer derselben schwankt nach dem Gange des Ofens zwischen 36 und 48 Stunden, während welcher Zeit die Arbeiter mit der Vorbereitung eines neuen Ofens, mit Hinzuführen von Holz und genauer Einhaltung eines guten Ofenganges beschäftigt sind. Während der ganzen Operation treten nun im Allgemeinen folgende Erscheinungen auf: Nach Verlauf einiger Stunden beginnen sich an der vorderen Oeffnung der zweiten Vorlage weißblaue Flämmchen zu zeigen, 1 bis 1 1/2 Stunde darauf entwickeln sich starke Dämpfe und Gase, welche mit heller, weißer und leuchtender Flamme brennen und von Dumas für ein Gemisch von Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoffgas, vielleicht mit geringen Mengen Phosphordampf gemischt, angesehen werden und nach einiger Zeit einen bläulich-grünen Schein annehmen, wobei der Geruch nach Phosphorwasserstoff immer stärker hervortritt. Gar oft geschieht es, daß bei zu starkem Ofengange die Phosphordämpfe nicht genug in der Vorlage verdichtet werden und die knopfförmige Ausströmungsöffnung der letzten Vorlage mit rothem Oxyd verstopfen, wodurch regelmäßig ein Abspringen der Lehmverkittung zwischen Retorte und Vorlage stattfindet, in dessen Gefolge ein nicht unbedeutender Verlust an Phosphor steht. Es muß daher der Arbeiter stets einen starken Eisen- oder Kupferdraht zum Durchstechen der sich schließenden Ausströmungsöffnung und frischen Lehm zum Verkitten der entstehenden Risse im trocknen Kitte bereit haben.

Behufs der möglichst schnellen Entfernung der auf die Gesundheit der Arbeiter nachtheilig wirkenden Gase aus dem Arbeitsraum überdeckt man die Vorlagen der ganzen Länge des Ofens nach mit zwei nach oben aufzuschlagenden, dachartigen Bretterverschlägen *f* (Fig. 21), in deren Mitte ein Schornstein von Holz *g* die Gase durch das Dach nach außen führt. Die Stärke der Flammen aus den Vorlagen nimmt nach Verlauf von 24 Stunden ab und ihre Farbe geht nach und nach in Blau (Kohlenoxyd) über, und erst wenn bei Hellrothglühhitze der Retorte keine Gasentwickelung mehr stattfindet, wird das Feuer verringert, die Oeffnung des Aschenfalles mit Steinen versetzt und der Ofen langsam erkalten ge-

lassen. Während der Zeit des Ofenganges muß darauf gesehen werden, daß die Ofenthür möglichst geschlossen und das jedesmalige Einschieben der Holzscheite, von beiläufig 1 Meter Länge, möglichst beschleunigt werde, da der geringste kalte Luftstrom von außen sofort ein Zerspringen der vorderen Retorten zur Folge haben würde. Die irrige und kaum zu tilgende Ansicht der Arbeiter, daß durch Oeffnen der Feuerthür der Zug verstärkt werde, kann oft nur durch Einrichtungen verbannt werden, die das Offenstehen der Thür unmöglich machen; eine solche wird dadurch erreicht, daß man in die Feuerungsöffnung einen Rahmen von Gußeisen (Fig. 25) setzt, welcher mit einer schiefaufliegenden, von unten nach oben aufzuschlagenden Klappe geschlossen ist und als Thür den Feuerraum deckt. Mittelst dieser Vorrichtung wird es dem Arbeiter wenigstens sehr erschwert, sein Princip durchzuführen, indem die Klappe nach jedesmaligem Oeffnen immer wieder zuschlägt; wenigstens ist dadurch dem Uebelstande in Etwas entgegengetreten und die Controle erleichtert.

Fig. 25.

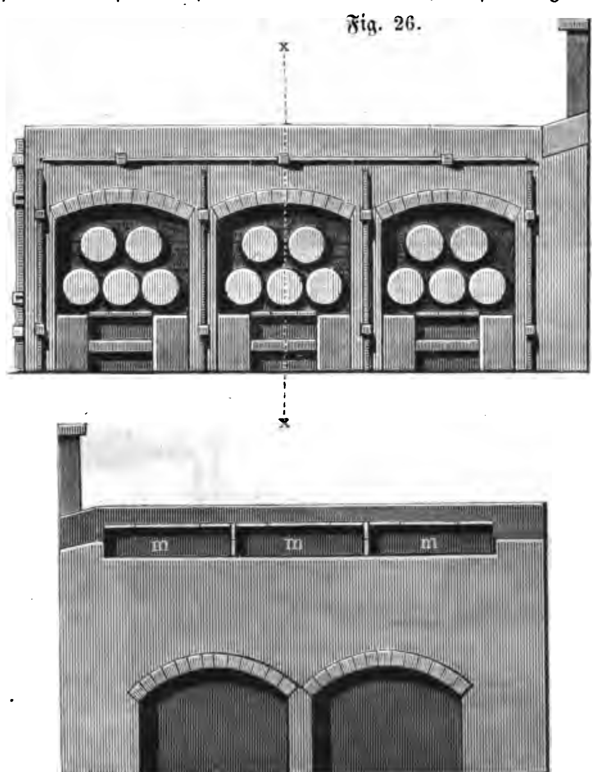


Nachdem das Feuer im Ofen gänzlich erloschen, schreitet man zum Ausnehmen der Retorten. Es werden die Vorlagen von denselben abgelöst und ihre Oeffnungen mit Holzpfropfen geschlossen, um einer Entzündung des an den inneren Wandungen hängenden Phosphors vorzubeugen; die das Retortenpaar umschließende Ziegelmauer *b* (Fig. 22) wird aufgebrochen und das vordere Halsende der Retorte mit dem noch anhängenden Lehmrande, dem Kragen, abgeschlagen und schnell in Wasser geworfen, da in demselben immer etwas Phosphor verdichtet ist. Hierauf zieht man die Retorten mittelst hölzerner Stäbe, welche man in dieselben steckt, aus dem Feuerraum, schüttet den schwarzen, staubigen Inhalt aus und wirft sie weg. Nachdem sich der Arbeiter überzeugt hat, daß die Masse ausgeschürt, d. h. daß kein unzersetzter saurer phosphorsaurer Kalk mehr in der Kohle ist, was man daran erkennt, daß die Bruchflächen der schwarzen Körner in den Retorten weiß erscheinen, wird zum Reinigen der Vorlagen und Retortenkragen geschritten. Dazu bedient sich der Arbeiter eines etwa 0,2 Meter langen und 0,05 Meter breiten eisernen, spatelförmigen Instrumentes, welches schwach geschärft ist, und kratzt, indem er die Vorlage stets unter Wasser hält, den darin befindlichen Phosphor heraus. Diese Reinigung muß, um jedem Verlust an Phosphor vorzubeugen, auf das Genaueste ausgeführt werden; ebenso verfährt man mit den Kragen der Retorten. Das Wasser, in welchem die Reinigung der Geräthschaften vorgenommen wurde, enthält immer noch fein vertheilten Phosphor und Phosphoroxyd, und wird deshalb zum Absetzen hingestellt. Das in den Vorlagen befindliche Wasser reagirt stark sauer von einem Gehalt an Phosphorsäure und wird zu der Schwefelsäure in die Ständer zurückgegossen. Zum Ausräumen und Einsetzen eines Ofens sind zwei Arbeiter erforderlich. Sie beginnen, nachdem während der Nachtzeit der Ofen ausgeschürt und ausgekühlt ist, früh 6 Uhr mit dem Ausräumen desselben, legen an die Stelle der ausgenommenen Retorten sogleich frischgefüllte, mauern dieselben ein, und während der eine der Arbeiter mit der Reinigung der Geräthe beschäftigt ist, beginnt der andere mit dem langsamen Anfeuern des Ofens, so daß um 9 oder 10 Uhr die gereinigte Vorlage sogleich wieder an die neue Retorte gesetzt

werden kann. Die abgeschlagenen Lehmverkittungen, welche feste rothgelbe Klumpen bilden und bisweilen mit Phosphor stark imprägnirt sind, werden durchgesehen, der anhängende Phosphor losgelöst und dann zerstoßen und mit Wasser zum Verkitten wieder aufgeweicht.

Während der oben beschriebene Ofen sich nur für Holzfeuerung eignete, so ist der in den Figuren 26 bis 30 gezeichnete hauptsächlich auf Steinkohlen- und Coaksfeuer berechnet. Es stellt derselbe einen aus drei Separatfeuerungen combinirten

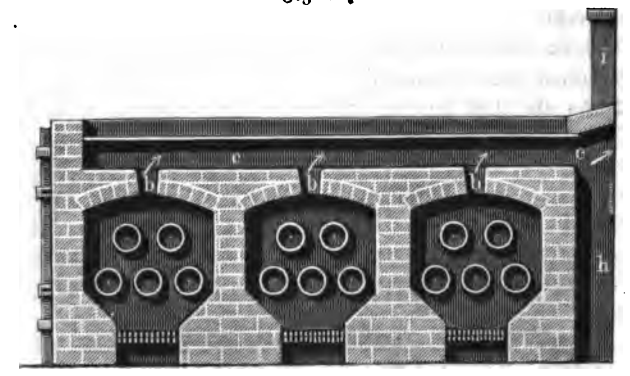
Fig. 26.

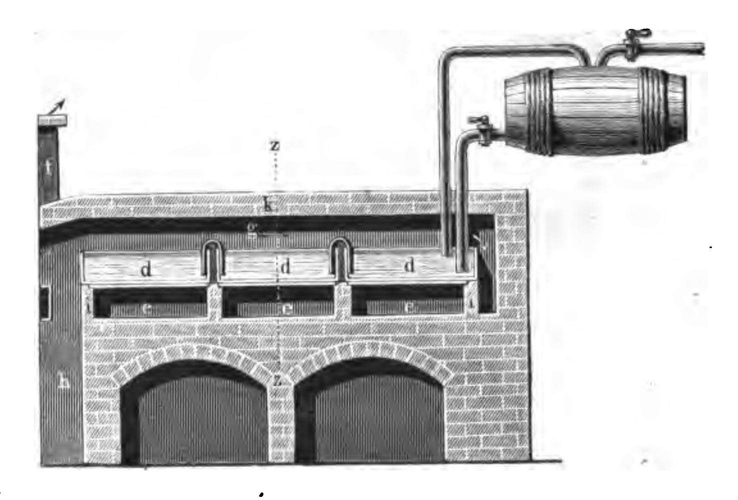


Retortenofen dar, ähnlich denen, wie sie zur Leuchtgasfabrikation erbaut sind; jedes Feuerungsgewölbe schließt fünf Retorten ein und mündet mit den anderen Feuerungen in den gemeinschaftlichen nach den Pfannen führenden Zug *c* (Fig. 27). Ueber den 31 Centimeter hohen, 55 Centimeter breiten Aschenfall und 5,5 Decimeter breiten und 8 Decimeter langen Rost erhebt sich der 11 Decimeter breite, 11 Decimeter hohe, 1 Meter tiefe, gewölbte Feuerungsraum, welcher durch die 27 Centimeter hohe, unterhalb 12, oberhalb 15 Centimeter weite Oeffnung *b* in den Zug *c* mündet. In die vordere und hintere Wand jedes dieser Gewölbe sind zwei 8 Centimeter starke Eisenstangen (Fig. 29) eingelegt, welche als Retortenlager dienen und 26 Centimeter weit über einander entfernt liegen. Zwischen sie werden, nachdem die Retorten eingelegt sind, Mauerziegel eingesetzt und das Gewölbe

so geschlossen. Die Retorten bilden cylindrische Thonröhren von 1,17 Meter Länge und 25 Centimeter Durchmesser, welche auf der einen Seite geschlossen, auf der

Fig. 27.





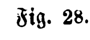


Fig. 28.

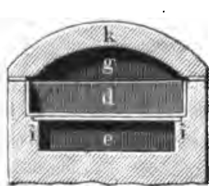
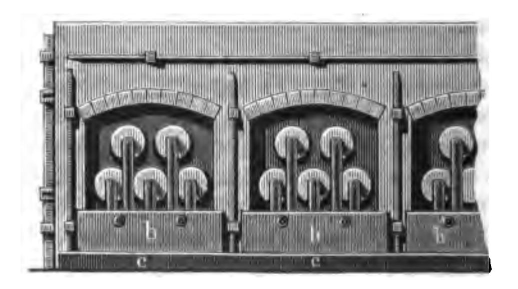


Fig. 29.



anderen offen sind und mit der offenen Seite der Ofenthür gegenüber gelegt werden. Sie sind durch einen Deckel verschließbar, an dessen mittlere Oeffnung ein gebogenes Thonrohr angefügt wird, welches in die Vorlagen mündet. Deckel und Ansatzröhren werden mittelst Lehm angedichtet, der bei zu großem Sandgehalt mit etwas Pferdedünger gemischt wird. Statt der cylindrischen Retortenform kann auch die Muffelform gewählt werden, und es bleibt der Praxis anheimgestellt, einer derselben den Vorzug zu ertheilen. Die Retorten werden vor der Erwärmung des Feuerraumes eingelegt, nachdem sie zuvor noch mit einer dünnen Lehmschicht beschlagen worden sind, das Gewölbe vermauert und nun der Ofen vorsichtig angefeuert; während dieser Zeit geschieht die Beschickung der Retorten mit dem Gemisch von Kohle und saurem phosphorsaurem Kalk, so daß die aus 300 Kilogrm. frischer Knochen erhaltene Masse in 15 Retorten vertheilt wird, deren je fünf einer Feuerung angehören. Es werden hierauf die Deckel und Röhren angelegt und an die Re-

Fig. 30.

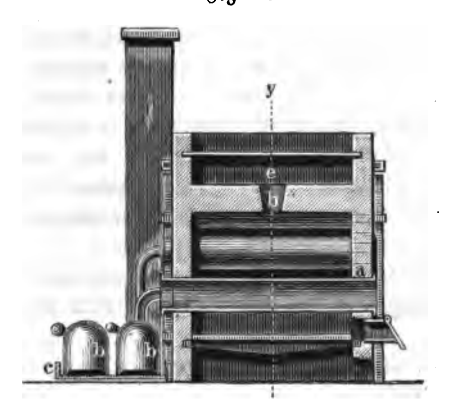
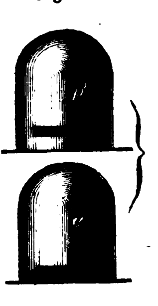


Fig. 31.



torten und Vorlagen festgekittet. Als Vorlagen bringe ich muffelartige, unterhalb offene Thongefäße in Vorschlag, welche in einer gemeinschaftlichen Rinne *c*, durch welche ein constanter Wasserstrom fließt, zu zweien hinter einander aufgestellt sind. Es sind dieselben 11 Decimeter lang *b* (Fig. 29), oberhalb mit fünf Oeffnungen zur Aufnahme der aus den Retorten kommenden Röhren versehen, nach vorn mit zwei dergleichen, und zwar ist die dem Ofen zunächststehende durch Röhren mit der davorstehenden verbunden, welche wiederum zwei Oeffnungen zum Ausströmen der entweichenden Gase hat. Sie stehen gemeinschaftlich in einer breiten Rinne *c* und zwar so, daß die dem Wasserstrom entgegenstehende Seite der Vorlage unterhalb eine schwache, nur wenige Millimeter betragende Oeffnung besitzt α (Fig. 31), während die entgegengesetzte Seite, welche also geneigter steht und an welche sich der Phosphor leicht anlegen kann, 2 Centimeter über dem Boden eine solche besitzt β (Fig. 31), so daß wohl das Wasser die Vorlage durchfließen, den Phosphor aber nicht mit fortführen kann. Das aus der Rinne kommende Wasser fließt in ein Faß, in welchem sich der vielleicht mit fortgerissene Phosphor absetzen kann, und von da ab. Es gewährt dieses Verfahren die Sicherheit, daß aller in die

Vorlage tretende dampfförmige Phosphor verdichtet wird, ehe die ihn mit sich führenden Gase dieselben verlassen. Die aus den Retorten mündenden Thonröhren ragen 3 Centimeter in die Vorlage und müssen ebenso wie die Vorlagen unter sich fest gedichtet sein. Sobald Alles auf diese Weise vorbereitet ist, wird ein stärkeres Coaksfeuer gegeben, dem hin und wieder Steinkohlen beigemischt werden müssen.

Die Destillation findet nun unter denselben Verhältnissen statt wie früher, und es ist die Hauptaufgabe der Arbeiter, eine möglichst gleichmäßige, zu Ende der Arbeit steigende Temperatur zu bewerkstelligen.

Der erhaltene rohe Phosphor bildet in den den Retorten zunächststehenden Vorlagen erhärtete, rothe, gelbe, hier und da durchscheinende, häufig mit rothem Phosphoroxyd und Kohlenstoffphosphor bedeckte Massen von der Form des Vorlagebodens; der Inhalt der zweiten Vorlage stellt häufiger eine lockere, gelbrothe, schwammige Masse dar, welche auf dem Wasser schwimmt und größtentheils Phosphoroxyd zu sein scheint. Das Abwiegen des rohen Phosphors geschieht, indem man den in einem Fasse gesammelten Phosphor durch vorsichtiges Abgießen und gelindes Pressen mittelst eines darauf gedeckten Brettes so gut als möglich von seinem Wasser befreit, ihn dann in einen anderen Kübel, der sammt seines Wasserinhaltes gewogen ist, schüttet und den auf dem Wasser schwimmenden leichten Phosphor mittelst eines kupfernen durchlöcherten Löffels abnimmt und hinzufügt. 136,5 Kilogrm. der in die Retorte gebrachten Masse liefern bei gutem Ofengange im Mittel 21 bis 21,1 Kilogrm. feuchten, rohen Phosphor, der nach dem Umschmelzen und vorsichtigen Abtrocknen 17,36 Kilogrm. wiegt.

Soll die Ausbeute an Phosphor in den Oefen mit Holzfeuerung möglichst vollkommen sein, so sind es hauptsächlich drei Bedingungen, denen vor Allem Genüge geleistet werden muß:

1. eine möglichst vortheilhafte Construction des Ofens,
2. ein ganz trocknes, leichtes Holz,
3. eine regelmäßig sich steigernde und zum Schluß der Operation langsam sich mindernde Hitze.

Es müssen die Gewölbe des Ofens mit guten feuerfesten Steinen ausgeführt und mit einem nicht zu schnell verglasenden Mörtel verbunden sein. Die Züge des Ofens müssen von außen leicht zugänglich und ohne großen Zeitverlust zu reinigen sein. Es ist vorzüglich wichtig, daß die vorderen Retorten nicht zu nahe der Feuerungsöffnung liegen, in welchem Falle dieselben bei einem gut ziehenden Ofen nur wenig Stichflamme erhalten würden. Man legt daher die beiden ersten seitlichen Oeffnungen erst 0,55 Meter hinter die Feuerungsöffnung an, bis zu welcher Länge das Gewölbe langsam ansteigt, so daß die ersten zwei links und rechts eingelegten Retorten etwa 0,6 Meter hinter die Ofenthür zu liegen kommen (Fig. 23). Das Holz ist, sobald es nicht sehr trocken ist, die Ursache, daß der Phosphor, je feuchter dasselbe, um so schwammiger und oxydreicher ausfällt. Es mag dies daher kommen, daß bei zu geringer Hitze die Gasentwickelung aufhört und die äußere Luft dadurch Gelegenheit hat, in das Innere der Vorlagen und Retorten einzudringen und die Phosphordämpfe im statu nascenti zu oxydiren, wo dann statt eines gelben, wachsartigen, festen Kuchens in der ersten

Vorlage dieselbe schwammige Masse austritt, die gewöhnlich erst in der letzten Vorlage, und auch da ungern, angetroffen wird.

Die durch die wechselnde Ab- und Zunahme der Temperatur hervorgerufene Zusammenziehung und Ausdehnung des Ofengemäuers würde unbedingt schon nach kurzer Zeit den Ofen unbrauchbar machen, wäre nicht durch eiserne Schienen, welche den Ofen in seiner Länge, Breite und Höhe durchziehen und umgeben, dessen größere Festigkeit bedingt. Diese Eisenstäbe *h* (Fig. 21 und Fig. 22), Schlaudern, sind so angebracht, daß zwei derselben, von 0,67 Meter Breite, den Ofen der Länge nach, seitlich des oberen Gewölbes, durchziehen und an der vorderen Seite durch in dieselbe eingelassene Eisenstangen von der Höhe des Ofens gehalten werden; ebenso gehen 12 Querschlaudern zwischen dem Feuerraum und dem oberen Gewölbe durch und werden durch seitlich zwischen den Retortenlagern aufgestellte Eisenstäbe gehalten, um welche noch eine gleiche Umfassung eiserner Stäbe sich zieht. Durch diese Einrichtung wurde es dem Fabrikanten, dessen Verfahren ich hier mittheile, möglich, daß auf einen Phosphorofen ein Dampfkessel mit zwei Siederöhren von der Länge des Ofens gesetzt und durch die abgehende Wärme geheizt werden konnte, dessen Dampf dann in die Ansatzständer geleitet und zum Betrieb der Knochenmühle verwendet wurde. Gleichzeitig wurde der Dampfkessel noch durch zwei starke, in den Fußboden eingelassene eiserne Pfosten gestützt.

In den Lehrbüchern der Chemie finden sich überall die Vorlagen aus Kupfer oder Glas dargestellt und mittelst kupferner Röhren mit den Retorten verbunden, eine Angabe, deren praktische Ausführbarkeit im Großen und bei einem starken Betrieb zu der Unmöglichkeit gehört. Abgesehen davon, daß das Kupfer den sich während des Ofenbetriebes entwickelnden Säuredämpfen kaum mehr als einigemal Stich halten und mithin ein bedeutender Aufwand von Betriebscapital nur für die zur Phosphorfabrikation nöthigen Geräthschaften erwachsen würde, ist das Kupfer ein zu guter Wärmeleiter, als daß nicht durch dessen schnelle und leichte Abkühlung durch die äußere Luft ein häufiges Verstopfen der Röhren, ein Untauglichwerden des ganzen Apparates erfolgen und ein Verlust an Phosphor außerdem noch herbeigeführt werden müßte.

Mit großer Gefahr ist das Einsenken der Retortenhälse oder deren Verlängerung in Wasser verbunden; der geringste Temperaturwechsel, welchem selbst bei noch so vorsichtiger Feuerung kaum vorzubeugen, bewirkt ein Zurücksteigen des Wassers in die Retorte und kann die Ursache gefährlicher Explosionen werden. Die Abhandlungen Payen's und Leykauf's enthalten in ihren Beschreibungen der Vorlagen und ihrer Verbindungen diese Uebelstände, denen auszuweichen die Anwendung irdener Geschirre mit nur theilweiser Wasserfüllung als zweckdienlicher zu empfehlen ist, indem diese gleichzeitig durch ihren billigen Preis schnell und leicht zu beschaffen sind.

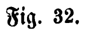
IV. Die Reinigung, Aufbewahrung und Verpackung des Phosphors.

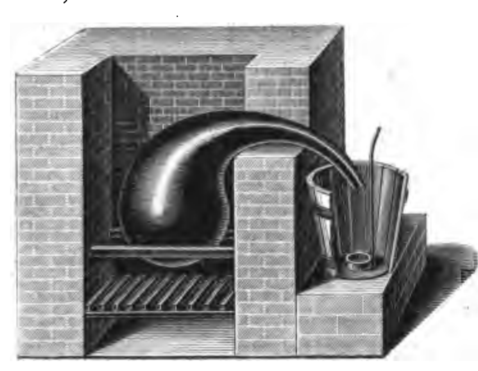
33 Die Befreiung des rohen Phosphors von seinen meist aus Phosphoroxyd und Kohlenphosphor bestehenden Verunreinigungen kann entweder durch mechanische Filtration oder Pressung, oder durch eine nochmalige Destillation bewerkstelligt werden.

Das Verfahren des Auspressens durch Gemsleder, wie solches in allen Lehrbüchern bis auf die neueste Zeit mitgetheilt ist, mußte verlassen werden, sobald die Menge des producirten Phosphors sich der hinlänglichen Beschaffung dieses Leders entgegenstellte, und findet nirgends mehr Anwendung; statt desselben bedient man sich in französischen Phosphorfabriken poröser Steinplatten (Chamottesteine), die in eiserne Cylinder gesenkt und mit einer Dampfmaschine in Verbindung gesetzt sind, welche Dampf in denselben comprimirt und dadurch den geschmolzenen Phosphor durch die poröse Steinmasse preßt. Vor dieser Behandlung mengt man den Phosphor mit Kohlenpulver und verhindert dadurch ein zu schnelles Unbrauchbarwerden der Steinplatten durch Verstopfen der Poren. Die rückständige kohlige Masse wird vom Steine sorgfältig entfernt und dem Retorteninhalte vor der Phosphorgewinnung beigemischt, oder nochmals in besonderen Retorten destillirt.

Diese Manipulation soll nur 5 Proc. Verlust am Gewichte des rohen Phosphors mit sich führen.

Die Destillation des Phosphors wird in gußeisernen Retorten (Fig. 32) vorgenommmen, welche je zwei oder drei neben einander in eine Feuerung mit seitlichem Heizraum leicht eingemauert und wieder daraus entfernt werden können. Der rohe Phosphor wird in einem kupfernen Kessel unter Wasser geschmolzen und mit dem achten Theil seines Gewichtes feinen, reinen Quarzsand innig gemischt, sodann wird, während des fortwährenden Umrührens der Masse, kaltes Wasser bis zum Erstarren des Gemisches hinzugesetzt und letzteres einige Stunden stehen gelassen, um eine möglichst vollständige Erkaltung der ganzen Mischung vor der weiteren Behandlung zu bewerkstelligen.


Fig. 32.



Man schöpft hierauf den mit Sand gemischten Phosphor, eine bröcklige, rothe

Masse, mittelst eines großen Seihlöffels von Kupfer in einen Kübel und vertheilt das Product einer Ofenoperation von 36 Retorten in 2 Retorten, legt diese hierauf so um, daß das dem Inhalte noch anhängende Wasser ablaufen kann und senkt sie dann in den Ofen. Ehe dieser in Gang gesetzt wird, stellt der Arbeiter vor jede Retorte einen Kübel mit Wasser, unter dessen Oberfläche die wenigstens 0,06 Meter weite Oeffnung des Retortenhalses 0,015 bis 0,020 Meter tauchen muß. In die Gefäße werden bleierne Näpfe gesenkt, welche an langen eisernen Griffen leicht zu handhaben sind und als Vorlagen für den übergehenden Phosphor dienen.

Nachdem so Alles vorbereitet, beginnt man ein sehr langsames, gelindes Feuer, welches die Entfernung der Feuchtigkeit aus der Retorte zum Zwecke hat, damit die nach einer Stunde erfolgende und niemals ausbleibende Entwickelung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases keine zu stürmische werde; denn je schneller der Arbeiter heizt, und je früher die eiserne Retorte stark erhitzt wird, desto früher geht die Zersetzung des Wassers auf Kosten des Phosphors vor sich und desto heftiger werden die Explosionen; treten diese ein, so muß der vordere Theil des Retortenhalses fleißig mit Wasser abgekühlt, jedoch das Feuer nicht zu sehr verringert werden, damit nicht ein Zurücksteigen des Wassers in das Innere der Retorte neue Verluste verursache. Die Destillation ist beendigt, sobald die von Zeit zu Zeit ausgeleerten Bleiuntersetzer bei schwacher Rothglühhitze der Retorte keinen Inhalt mehr zeigen.

Die erhärteten Phosphorkuchen, welche im Anfang der Operation fast durchsichtig, dem gebleichten Wachse sehr ähnlich erscheinen, nehmen gegen das Ende derselben, etwa 8 Stunden nach dem Einsetzen der Retorte, eine gelbe, oft gelbrothe Farbe an und müssen nach diesem Verhalten vom Arbeiter genau sortirt werden; die letzte, rothe und trübe Menge wird einer neuen Destillation beigemischt und wieder mit Sand verschmolzen. Der in den eisernen Retorten verbleibende Rückstand, ein schwarzes Gemisch von Kohle und Sand, ist an die Wände derselben sehr festgebrannt, er wird durch mehrere starke Hammerschläge getrennt und mit einem krummen gebogenen Eisen aus der Retorte gekratzt.

Das ganze Verfahren der Destillation erfordert einen geübten, denkenden Arbeiter, der für die Erzielung guter Resultate Interesse haben und keine Mühe scheuen soll, das Gelingen derselben zu befördern. Es hat mich die Beobachtung gelehrt, daß, sobald während der ersten zwei Stunden die Retorten nur gelind erwärmt wurden, so daß eine möglichst vollkommene Wasserentfernung vor dem Kochpunkt des Phosphors erstrebt wurde, die Gasentwickelung eine sehr geringe, der Phosphor fast bis zu Ende der Operation ein völlig weißer und die Ausbeute eine oft um 5 und 6 Proc. größere war, als sie bei nachlässiger Anfeuerung und unaufmerksamer Behandlung ausfiel. Es müssen sich daher die Interessen des Fabrikanten in dieser Abtheilung der Phosphorfabrik concentriren und nur zu verlässige und gebildete Arbeiter dabei beschäftigt werden. Es kann nicht fehlen, daß die Qualität des von dem Ofen gebrachten rohen Phosphors auf die Ausbeute von reinem und dessen Aussehen bedeutenden Einfluß übt, und die Erfahrung hat ergeben, daß, je schwammiger, lockerer und röther der rohe Phosphor erschien, desto schlechter sich auch die Ausbeute an gereinigtem gestaltete; auf der anderen

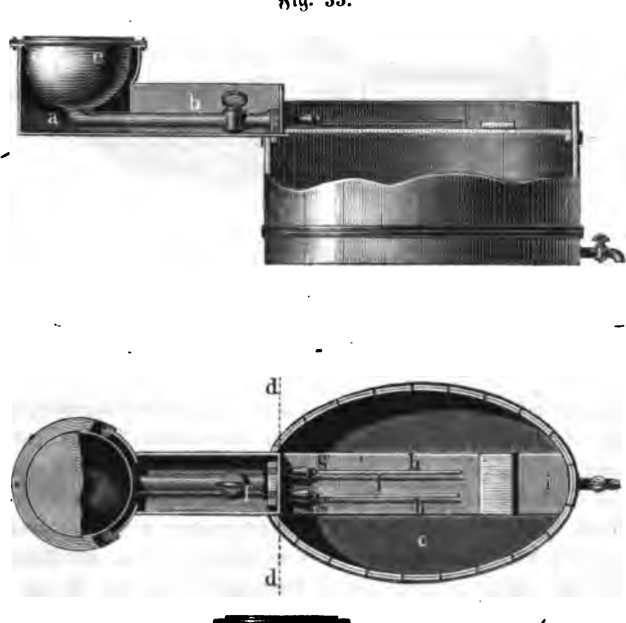
Seite aber ließen sich bei geringem rohen Phosphor durch eine vorsichtige Destillation doch noch ziemlich gute Qualitäten gereinigten Phosphors erzielen. Durch die Destillation wurden von ungeschmolzenem, wasserfreiem, rohem Phosphor im günstigsten Falle 90 Proc. des Gewichtes erhalten; bei nachlässigem Arbeiten konnte die Ausbeute auf 85 und 80 Proc. herabsinken, und bei schlechtem Ofengange, zumal im Winter, wurden oft noch geringere qualitative und quantitative Resultate erzielt. Mit günstigerm Erfolge wird jetzt in der Phosphorfabrik des Herrn Charles Violet in Paris die Reinigung des rohen Phosphors in der Weise bewerkstelligt, daß man in dem kupfernen Kessel, welcher zum Zusammenschmelzen des rohen Phosphors verwendet wird, auf 100 Kilogrm. rohen Phosphor die Lösung von $3^1/_2$ Kilogrm. doppelt chromsauren Kalis, mit $3^1/_2$ Kilogrm. englischer Schwefelsäure gemischt, dem schmelzenden Phosphor unter lebhaftem Umrühren portionenweise zusetzt. Es erfolgt hierbei ein schwaches Aufschäumen, die über dem Phosphor stehende Flüssigkeit erscheint grün bis grüngelb und der rohe Phosphor selbst hat ein fast völlig farbloses, durchscheinendes Ansehen erlangt. Man wäscht den so gereinigten Phosphor zur Entfernung der freien Säure mehrmals mit Wasser aus und kann ihn dann direct in Stangenform bringen. Nach diesem Reinigungsverfahren liefern 104,22 Kilogrm. roher Phosphor 100 Kilogrm. greinigten, also 96 Proc.

Die Formung des Phosphors in Stangen scheint eben so alt zu sein, als sein erstes Auftreten im Handel, denn schon die ersten Nachrichten über die Gewinnung des Phosphors geben gleichzeitig ein Mittel an die Hand, ihm die Stangenform zu ertheilen. Man bediente sich dazu früher langröhriger Glastrichter, welche unterhalb geschlossen und dann ihrer Länge nach mit Phosphorstückchen gefüllt werden; hierauf tauchte man die Röhren in warmes Wasser und stieß den zusammengeschmolzenen und durch Eintauchen der Röhren in kaltes Wasser erstarrten Phosphor mit einem Drahte aus denselben. Die Langwierigkeit und Schwerfälligkeit dieses Verfahrens machte einem anderen Platz, welches darin besteht, daß man das Ende einer etwas konischen, 2,5 bis 3 Decimeter langen, im Lichten 0,5 bis 1 Centimeter Durchmesser haltenden Glasröhre in den geschmolzenen Phosphor taucht und mit dem Munde vorsichtig am entgegengesetzten Ende saugt, bis der Phosphor so weit vorgestiegen ist, daß er noch 3 oder 6 Centimeter vom Munde entfernt ist; dann schließt man die untere Oeffnung der Röhre mit dem Finger oder taucht, die Röhre noch im Munde haltend, schnell in kaltes Wasser, um ein schnelles Erkalten der unteren Phosphorschicht zu bewirken und legt dann das Rohr völlig in dasselbe. Durch einen kleinen Stoß, den das Rohr erhält, giebt sich der Moment der Erstarrung des Phosphors zu erkennen. Der erstarrte Phosphor wird dann aus der Röhre gestoßen und nach der Länge der Gefäße zertheilt. Dumas schlägt vor, sich statt des Aufziehens mit dem Munde einer Kautschukblase zu bedienen, welche man mittelst eines Stöpsels an das Ende einer Röhre befestigt, sodann zusammendrückt, um die Luft daraus zu entfernen. Taucht man nun das andere Ende der Röhre unter Phosphor und überläßt die comprimirte Blase ihrer Elasticität, so steigt in Folge ihres Aufschwellens der Phosphor in der Glasröhre empor, welche, sobald ersterer die gehörige Höhe erreicht hat, unter kaltes Wasser gesenkt wird.

Es ist nicht zu leugnen, daß das Aufziehen des Phosphors mit dem Munde in vieler Hinsicht gefahrvoll bleibt, dennoch hat dieses Verfahren in neuester Zeit fast in allen Phosphorfabriken Frankreichs wieder Platz gegriffen und wird in der Weise ausgeführt, daß jedes Glasrohr, deren 12 bis 20 zur Benutzung bereit sind, mit einem eisernen Ansatz als Saugrohr versehen ist, in dessen Mitte sich ein leicht beweglicher, gut schließender Hahn befindet. Der Arbeiter saugt an dem Eisenrohre, bis das über dem Phosphor stehende und diesem voransteigende Wasser in das erstere einzudringen beginnt, dann schließt er den Hahn und senkt das Rohr in kaltes Wasser; nach Verbrauch aller Röhren werden die gefüllten und erkalteten durch Oeffnung des Hahnes und Einführung eines Eisenstäbchens ausgestoßen und nun wieder durch Ansaugen gefüllt. Ein geübter Arbeiter kann auf diese Weise täglich 100 Kilogrm. Phosphor formen, ein Resultat, welches in dem Seubert'schen Apparate nicht zu erreichen ist.

Derselbe wurde 1844 von seinem Erfinder in den Annalen der Chemie und Pharmacie empfohlen und fand eben so schnell in allen Phosphorfabriken Eingang, als er zumal aus den französischen wieder entfernt worden ist. Es besteht die Seubert'sche Vorrichtung (Fig. 33) in einem kupfernen, eingemauerten Kesselchen *a*, welches von unten geheizt wird; an dessen rechte Seite stößt seiner ganzen Höhe nach ein wagerechter, oben offener Canal *b*, ebenfalls von Kupfer, der mit

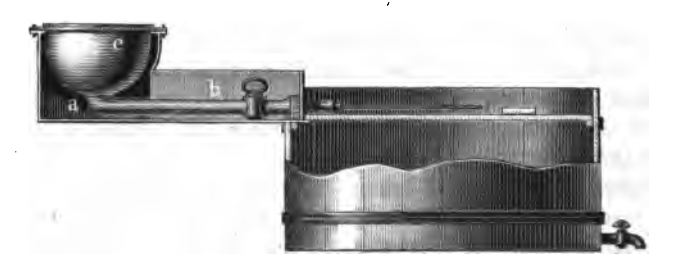
Fig. 33.

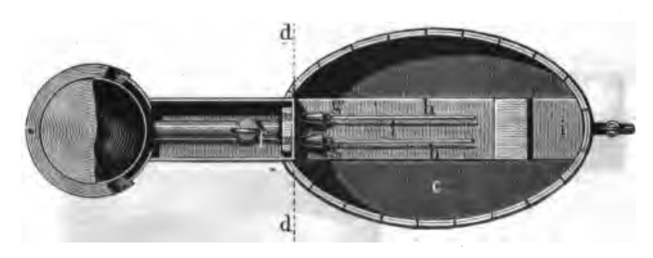


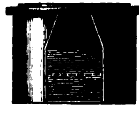


seinem anderen Ende in den oberen Theil eines ovalen Holzfasses *c* mündet; eine verschiebbare, mit zwei Oeffnungen zur Aufnahme zweier Glasröhren versehene Scheidewand *d* theilt den Canal in zwei Hälften. In dem Kesselchen steht ein anderes Gefäß von verzinntem Kupfer *e*, welches ungefähr die Gestalt eines Trichters mit horizontaler Röhre hat und mit einem Metallhahn *f* versehen ist. Auf die vordere, erweiterte Mündung des Hahnes wird eine Kupferplatte dichtschließend

Fig. 34.







aufgeschraubt, die mit zwei Löchern versehen ist, auf denen zwei kupferne, etwa 2 Zoll lange, nach vorn sich zu 1 Zoll Durchmesser erweiternde Röhren aufsitzen (*g*); letztere dienen zur Aufnahme und Befestigung zweier fußlanger Glasröhren *h*, an welchen man einen kleinen wulstigen Rand umgebogen hat, der verhindert, daß sie aus dem Korke, mittelst welches sie in die Kupferröhren eingefügt und mit denselben eingekittet sind, herausgezogen werden können. Das mit Wasser gefüllte Holzfaß dient zur Aufnahme der fertigen Phosphorstangen und ist, um das Gelbwerden letzterer zu vermeiden, mit einem Deckel vor dem Lichte geschützt.

Ehe dieser Apparat in Gebrauch genommen wird, füllt man beide Kessel mit Wasser und legt in den oberen *e* den zu schmelzenden Phosphor; sobald der Inhalt des unteren siedet und der des oberen heiß, der Phosphor geschmolzen ist, wird der Hahn geöffnet und sobald ein Theil Phosphor aus der Glasröhre ge-

flossen ist, schnell geschlossen. Es versteht sich, daß das Faß ebenfalls bis über die Glasröhren, welche etwa 1/2 Fuß weit horizontal in dasselbe einragen, mit Wasser gefüllt ist. Man schneidet den an den Glasrohrenden breit geflossenen Phosphor mittelst eines an der äußeren Rundung geschliffenen, sichelförmigen Messers ab und zieht mittelst eines spiralförmig gewundenen Drahtes, von der Stärke des halben Röhrendurchmessers, vorsichtig den Phosphor aus dem Rohre, nachdem vorher der Hahn wieder geöffnet worden ist, schneidet die gezogenen Stangen ab, sobald sie bis an das Ende des Brettes *i* gelangt sind, welches als Unterlage und Verlängerung des Canales von gleicher Breite desselben, das Holzfaß seiner Länge nach überdeckt, und zieht nun langsam die aus den Glasröhren hervorstehenden Phosphorstangen nach. Ist das Wasser in den Kesseln zu heiß, so hat der austretende Phosphor während des Durchganges durch die Glasröhren nicht Zeit genug zum Erstarren und fließt dann, sobald er aus den Röhren kommt, breit; ist das Wasser in den Kesseln nicht heiß genug, oder das des Fasses sehr kalt, dann reißen die Phosphorstangen und mit ihnen meistentheils die Glasröhren, wo dann durch das Nachbohren in die Röhren, oder das Wechseln derselben viel Zeit verloren geht. Zur größeren Sicherheit mündet über den Glasröhren der Hahn eines seitlich stehenden Wasserreservoirs aus, welches zur Abkühlung der Glasröhren, wie zur Regelung der Temperatur in den Gefäßen überhaupt bestimmt ist. Zur Entfernung des aus diesem Reservoir in das Faß strömenden Wassers und zur Einhaltung eines stets gleichen Niveaus in letzterem ist in der Höhe der Glasröhren ein Abflußrohr angebracht. Der Arbeiter verrichtet das Ziehen des Phosphors sitzend zwischen dem Wassergefäß und dem Ofengemäuer, so daß er den Canal in Brusthöhe vor sich hat. Seubert giebt an, daß ein geübter Arbeiter in einer Viertelstunde 15 bis 20 Pfund Phosphor in Stangenform umwandeln könne, ein Resultat, welches ich bei noch so geübten und aufmerksamen Arbeitern niemals erreicht fand; denn bei sehr günstigen Temperaturverhältnissen, die einzuhalten eine Hauptaufgabe des Arbeiters ist, konnten nicht mehr als 50 Kilogrm. (107 würtemb. Pfund) Phosphor in 6 Stunden, circa 4,5 Pfund pr. Viertelstunde, geformt werden, und da, wo durch Zerspringen von Röhren, durch schnelles Erhitzen oder Erkalten des Wassers in den Kesseln oder in den Röhren Störungen eintraten, erreichte das Gewicht der Phosphorstangen oft kaum die Hälfte der obigen Angabe. Abgesehen davon, daß neben dem Zeitverlust durch häufiges Zerspringen von Glasröhren zumal im Winter für den Fabrikanten ein nicht geringer Schaden an Material und Arbeitslohn erwächst, so geht mit der Zertrümmerung des Glases gewöhnlich eine Entzündung des Phosphors Hand in Hand, welche, da der Arbeiter während des Ziehens mit dem Gesicht den Glasröhren nicht allzufern ist, für letzteren von großem Nachtheil sein kann. Diese Uebelstände, vor Allem die den Erwartungen nicht entsprechenden Resultate im Gebrauche dieses Apparates, dessen Anfertigung auf circa 50 Fl. rhein. zu stehen kommt, reichten hin, an seine Stelle das ältere Verfahren wieder zur Hand zu nehmen, für dessen Vervollkommnung besonders in der Weise, wie sie bereits Dumas (siehe oben) angebahnt hat, noch Manches geschehen kann.

Die Aufbewahrung des in Stangen geformten Phosphors geschieht in einer mit Eisenblech ausgeschlagenen, verschließbaren Kiste, welche bei 79 Centimeter

Länge, 66 Centimeter Höhe und 57 Centimeter Tiefe 280 Kilogrm. Phosphor mit einer 3 Centimeter hohen Schicht Wasser zu fassen vermag.

Die Verpackung des Phosphors geschieht in Blechbüchsen, welche durch einen Deckel verlöthet und im Winter mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser gefüllt werden, um dem Gefrieren des letzteren während des Transportes vorzubeugen. Eine Blechbüchse von 0,430 Meter Höhe und 0,186 Meter Durchmesser faßt 12,5 Kilogramm Phosphor in Stangen; eine gleiche von 0,103 Meter Durchmesser und 0,429 Meter Höhe faßt 5,0 Kilogramm Phosphor.

Außerdem verpackt man größere Quantitäten Phosphor in Fässern von Hartholz, welche bei 66 Centimeter Höhe und 38 Centimeter oberem und unterem Durchmesser mit 20 bis 25 Reifen versehen sind und 50 Kilogrm. Phosphor zu fassen vermögen. In dem obern Theile dieser Fässer befindet sich eine circa 15 Centimeter lange und 10 Centimeter breite, halbrunde Oeffnung, welche mittelst eines Deckels, der nach innen mit einem hervorspringenden Rande versehen, durch Schraube und Mutter verschlossen werden kann. Die Zwischenfugen werden mit einem guten Oelkitt verstrichen.

Es versteht sich von selbst, daß bei der Verpackung des Phosphors in Blechbüchsen die größte Sorgfalt auf den vollkommensten Löthverschluß zu verwenden ist; es müssen deshalb dieselben einer mehrfachen Prüfung auf ihre Dichtheit unterworfen werden, was am besten dadurch geschieht, daß man die Büchsen, nachdem sie verlöthet und vollkommen abgetrocknet sind, mit der gelötheten Fläche nach unten auf weißes Löschpapier setzt und beobachtet, ob nach längerem Stehen darauf ein feuchter Fleck wahrzunehmen ist; gleichzeitig kann man dadurch, daß man die Büchse sammt dem Bogen Papier umkehrt, die noch offenen Stellen leicht auffinden, und, indem man die feuchte Stelle des Papieres durchsticht, markiren. Die durch Vernachlässigung dieser und ähnlicher Vorsichtsmaßregeln oft eingetretenen Unglücksfälle sollen in neuerer Zeit Verbote gegen die Versendung des Phosphors in gelötheten Blechgefäßen hervorgerufen haben, da, zumal bei dem Transport desselben per Eisenbahn, schon mehr als einmal Selbstentzündungen von undicht verwahrtem Phosphor vorgekommen sind. Jedenfalls ist die Verpackung in gut gearbeitete Buchenholzfässer immer darum die sicherste, weil durch das Aufquellen derselben in Folge des eingeschlossenen Wassers ein dichter Verschluß von selbst garantirt ist.

---

34 **Ausbeute und Calculation.** Die in dem Vorhergehenden mitgetheilte Methode der Phosphorfabrikation ist diejenige, welche wohl als noch allgemein geltend angesehen werden darf. Je nach ihrer Lage weichen zwar die einzelnen Etablissements z. B. in der Wahl des Feuermaterials und der darauf basirenden veränderten Ofenconstruction von einander ab, im Wesentlichen jedoch zerfällt die Phosphorfabrikation in die oben geschilderten vier Hauptoperationen. Bei genauer Einhaltung der angegebenen Verhältnisse sind die zu erwartenden Resultate von der Theorie nur wenig entfernt, doch wirken Einflüsse, wie z. B. strenge Winterkälte, feuchtes Holz, schlechter Ofenzug, oft so störend auf die vollkommene

Zersetzung des Kalkphosphats ein, daß die erhaltene Ausbeute mit der zu erwartenden um mehrere Procente differirt. Eine Masse, d. h. das trockne Gemisch von Kohle und saurem phosphorsaurem Kalk, von 116,8 Kilogrm. Gewicht lieferte in den Monaten Februar und März oft nur 10,7 Kilogrm. reinen Phosphor, während in der wärmeren Jahreszeit 15 Kilogrm. erhalten wurden.

Im Allgemeinen kann man als regelmäßige Ausbeute 8 Procent reinen Phosphor des angewendeten Knochenmehls, aus welchem der Berechnung nach 11 Procent gewonnen werden sollen, annehmen. Gleiche Resultate giebt Payen an, nach welchen aus 100 Pfd. Knochenmehl 8 bis 9 Pfd. Phosphor resultiren. Ein Drittheil des Phosphorgehaltes bleibt, wie schon oben erwähnt, in der Retorte zurück und wird, da die Retortenrückstände nur schwer durch Behandlung mit Schwefelsäure zu extrahiren sind, verloren gegeben.

Neben diesem Verlust und dem des Knochenleimes, der durch das Brennen zerstört wird, tritt als ein nicht geringer Kostenpunkt der Aufwand an Schwefelsäure entgegen: Während einer Campagne von 6 Monaten, in welcher 220 Ofenoperationen ausgeführt wurden, betrug der Aufwand an Schwefelsäure (zu 60° B.) 48644,5 Kilogrm., für welche von der Fabrik 4260 Fl. rhein. entrichtet wurden, die Ausbeute an Phosphor in derselben Zeit betrug 3900 Kilogrm., an Werth 12171¼ Fl., so daß also mehr als der dritte Theil des Productes den Aufwand an Schwefelsäure allein aufwog. Obgleich sich nun nicht leugnen läßt, daß durch den Verbrauch von Kammersäure, d. h. der Schwefelsäure, wie sie direct aus den Bleikammern erhalten wird, eine Ersparniß erreicht werden könnte, so läßt sich doch dabei die Frage wegen des durch den Transport der Schwefelsäure erwachsenden Frachtaufwandes nur zu Gunsten einer möglichst starken Säure beantworten, deren Verdünnung dann dem Phosphorfabrikanten anheimfällt. Schlägt man zu dem obigen Aufwande an Schwefelsäure noch den an Holz, Arbeitslohn und Retorten (deren zu jeder Operation 34 bis 36 verbraucht werden), so kann für den Fabrikanten ein nur geringer Nutzen erwachsen. Es ergiebt sich dies aus folgender Calculation. Während sechsmonatlichen Betriebes wurden bei 220 Ofenoperationen consumirt:

		Fl.	Kr.
88444,5 Kilogrm. Knochen (50 Kilogrm. mit Brennkosten 1 Fl. 30 Kr.)	=	2653 Fl.	30 Kr.*)
48644,5 Kilogrm. Schwefelsäure (50 Kilogrm. 4 Fl. 33 Kr.)	=	4260 »	— »
330 Klafter Holz (à 4 Fl.)	=	1320 »	— »
7700 Retorten (à 8 Kr.)	=	1026 »	40 »
440 Vorlagen (à 12 Kr.)	=	88 »	— »
8800 Kilogrm. Holzkohle (50 Kilogrm. 56¼ Kr.)	=	165 »	— »
Arbeitslohn (pr. Operation 3 Fl.)	=	660 »	— »
Verpackungskosten des Phosphors	=	275 »	— »
Abnutzung der Apparate (pr. Operation 2 Fl.)	=	440 »	— »
Summa		10888 Fl.	10 Kr.
An Phosphor wurde producirt an Werth:		12171 »	15 »
Mithin verbleiben dem Fabrikanten circa		1300 Fl.	

wovon er gleichzeitig die auf Lager befindlichen Vorräthe verinteressiren muß. In

*) 7 Fl. = 4 Thaler = 15 Francs.



der Phosphorfabrik des Herrn Charles Violet in Paris wurden zur Zersetzung von 900 Kilogrm. Knochenmehl, welches aus 1758 Kilogrm. frischer Knochen erhalten worden war, 950 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. (50 Kilogrm. = 9 Frcs. 30 Cent.) verwendet und daraus 870 Kilogrm. Lauge von 75° B. erhalten, welche mit 250 Kilogrm. Holzkohlenpulver vermischt und eingedampft, 780 Kilogrm. Masse lieferte. Letztere wurde in 75 Retorten vertheilt, zu deren völliger Ausfeuerung 70,000 Kilogrm. Kohlen und 600 Kilogrm. Holz erforderlich waren. Als Product resultirten 105 Kilogrm. roher Phosphor, nach dessen Reinigung 100 Kilogrm. gezogener Phosphor. Während demnach, der vorhergehenden Calculation zufolge, 100 Kilogrm. frischer Knochen 4,4 Kilogrm. reinen Phosphor lieferten, werden in letzterer Fabrik 5,7 Kilogrm. gewonnen, welche Mehrausbeute wohl nicht zum geringsten Theil der besseren Reinigungsmethode des rohen Phosphors zugeschrieben werden muß.

Es liegt auf der Hand, daß ein Verfahren, welches neben der Phosphorproduction gleichzeitig die Gewinnung alles Knochenleims gestattet, doppelten Werth bieten muß, wenn durch dasselbe zugleich die Gewinnung alles Phosphors aus der Knochensubstanz ermöglicht wird, ohne den Kostenaufwand um ein Bedeutendes zu erhöhen. Die vortheilhafte Gewinnung eines guten Leimes macht die Phosphorproduction dann völlig bezahlt, und letztere fällt dem Fabrikanten als reiner Gewinn zu.

Die Gewinnung des Knochenleims mittelst Extraction der Knochen mit Säure oder Wasserdampf hatte bis jetzt für die Phosphorfabrikation keinen Werth; denn geschah die Behandlung der Knochen mit Salzsäure, so mußte die erhaltene Kalklösung mittelst Kalkmilch gefällt werden, und der dadurch erhaltene Niederschlag war dann, wie bereits oben erwähnt, so reich an Aetzkalk, daß der Aufwand an Schwefelsäure zur Zersetzung des Niederschlages dem Fabrikanten zu theuer zu stehen kam; die Extraction der Leimsubstanz mittelst Dampfdruck war bisher Sache der Leimfabrikanten, welche die unorganischen Rückstände den Feldern anheimfallen ließen oder an Zuckerfabriken verwertheten; gleichzeitig ist die Ausbeute an Leim nur halb so groß, als der wirkliche Gehalt der Knochen an organischen Bestandtheilen beträgt, und es bleibt daher der praktische Werth der Darcet'schen Methode noch immer in Frage gestellt.

Unter diesen Verhältnissen glaubte ich durch einen

35 Vorschlag einer verbesserten Phosphorgewinnungsmethode unter gleichzeitiger Darstellung des Knochenleimes

der Fabrikation eine Richtung zu geben, in deren Verfolgung sich die Producenten jedenfalls nur Vortheil versprechen dürfen.

Es beruht dieses Verfahren auf der Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Salzsäure und dessen Abscheidung als saurer phosphorsaurer Kalk ($CaO, 2HO, PO_5$)

durch Verdampfung der Lösung in irdenen Gefäßen. Der Berechnung nach erfordern 156 Gewichtstheile phosphorsaurer Kalk 72,92 Gewichtstheile wasserfreie Salzsäure, woraus 110,92 Gewichtstheile Chlorcalcium, 100 Gewichtstheile saurer phosphorsaurer Kalk und 18 Gewichtstheile Wasser entstehen. Ferner werden durch das Glühen eines Gemisches von 100 Gewichtstheilen sauren phosphorsauren Kalk und 20 Gewichtstheilen Kohle in Retorten 21,3 Gewichtstheile Phosphor, 52 Gewichtstheile neutraler phosphorsaurer Kalk und 46,7 Gewichtstheile Kohlenoxydgas gebildet. Wird nun das als Rückstand bleibende Gemisch von neutralem phosphorsaurem Kalk und Kohle eingeäschert und wiederum mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich nach dem Eindampfen dieser Lösung von Neuem saures Kalkphosphat ab, und so fort, bis, wollte man diesen Proceß mit derselben Menge fortsetzen, schließlich eine unmeßbar kleine Quantität phosphorsaurer Kalk im Rückstand bleiben muß. Diesen Ideengang in die Praxis überzuführen, ist die in diesem Verfahren zu lösende Aufgabe, und es geht aus den bis jetzt damit angestellten Versuchen hervor, daß es auf diese Weise möglich ist, den Knochen alle Antheile an Phosphor zu entziehen, sobald 1. die Salzsäure eine von Schwefelsäure möglichst freie, 2. die verdampfte Lösung eine hinreichend concentrirte, 3. die erhaltene Krystallmasse von saurem phosphorsaurem Kalk eine möglichst reine ist. Bei der Anwendung frischer Knochen resultirt aus dieser Verfahrungsweise der Vortheil, daß die völlig gereinigte rückständige Knorpelsubstanz bei Anwendung einer verdünnten Salzsäure einen vorzüglichen Leim liefert; soll jedoch auf die Leimgewinnung verzichtet werden, so geht bei allerdings größerer Zeitersparniß dem Fabrikanten ein sehr werthvolles Nebenproduct verloren.

Es zerfällt die Gewinnung des Phosphors und Leims in 1. die Reinigung, Zerkleinerung und Extraction der Knochen; 2. die Verdampfung und Krystallisation der Knochenlauge, das Auspressen des sauren Kalkphosphats und dessen Vermischung mit Kohle; 3. die Destillation und Reinigung des Phosphors und 4. die Leimerzeugung.

I. Die Reinigung, Zerkleinerung und Extraction der Knochen.

Die in die Phosphorfabrik gelieferten Knochen werden in großen, luftigen Localen aufgespeichert und vor ihrer Verarbeitung einer mechanischen Reinigung dadurch unterworfen, daß man bedeckte Holzkörbe oder Netze von Strohgeflecht mit denselben anfüllt und einige Zeit in fließendes Wasser hängt; es werden dadurch sowohl Staub als die anhängenden Blutüberreste davon entfernt und gleichzeitig findet schon eine wenn auch geringe Erweichung der Sehnen und anderer Gefäßtheile statt. Die aus dem Wasser gezogenen Knochen werden nun entweder in den Körben aufgehängt, um das noch anhängende Wasser ablaufen zu lassen, oder auf eine rein gefegte Tenne, mit etwas geneigter Fläche, geschüttet und ausgebreitet, bis das anhängende Wasser möglichst entfernt ist. Sobald dies geschehen, bringt man die Knochen auf ein Walz- oder Stampfwerk, welches dieselben zu 36

etwa wallnußgroßen Stücken zerkleinert. Am meisten diesem Zwecke entsprechend wirken zwei horizontal nebeneinanderliegende Walzen, deren Oberfläche der Länge nach mit 1,5 Centimeter tiefen Furchen versehen ist, so daß die dadurch entstehenden Erhöhungen nach oben keilförmig zugeschärft erscheinen. Es wirken dann dieselben, indem sich die Walzen in entgegengesetzter Richtung bewegen, gleichzeitig zerdrückend und schneidend. Unter den Walzen befindet sich ein eisernes Gefäß mit geneigtem Boden, welches die zerkleinerten Knochen aufnimmt und die aus denselben fließende Marksubstanz durch eine am Boden angebrachte, mehr breite als hohe Oeffnung abfließen läßt. Zur möglichst vollständigen Entfernung der anhängenden Fetttheile werden die zerkleinerten Knochen in Körben in einen Bottich, mit Wasser von 50° bis 60° C. gefüllt, eingehängt, auf dessen Oberfläche sich dann alles Fett abscheidet, welches durch Schöpfgefäße abgehoben, erstarren gelassen und als Maschinenschmiere verwendet wird. Nach dieser letzten Reinigung bringt man die Körbe sammt Inhalt, nachdem dieselben durch Abtropfen möglichst vom Wasser befreit sind, in hölzerne Standgefäße, welche so hoch sind, daß die Körbe bis zur Hälfte der Höhe in dieselben einragen, hängt letztere an quer über die Ständer gelegte Stäbe oder an über den Ständern angebrachte Querbalken und setzt die Knochen nun der Einwirkung einer mittelst Wasser auf 7° B. (1,05 specif. Gew.) gebrachten Salzsäure aus. Es wird die Mischung dieser Säure in den Gefäßen vor dem Einhängen der Knochenkörbe vorgenommen und letztere nur so lange mit dieser Flüssigkeit in Berührung gelassen, bis die obere Knochenschicht biegsam und schwach durchscheinend geworden ist, ein Zeichen der hinreichend vorgeschrittenen Extraction des Kalkes.

Ist das Gewichtsverhältniß der Knochen zu dem der Säure richtig eingehalten (man rechnet gewöhnlich auf 1 Theil frischer Knochen 4 Theile Salzsäure von 7° B.), so ist die Einwirkung nach 6 bis 7 Tagen beendigt; gewöhnlich jedoch findet die Extraction in concentrirter Säure nicht vollständig statt, wie es überhaupt rathsam erscheint, die Knochen nur so lange mit dieser Säure in Berührung zu lassen, bis sie anfangen zu erweichen und biegsam zu werden; man zieht dann die Körbe aus den Ständern und senkt sie in solche, welche bis etwas über die Hälfte ihrer Höhe mit Säure von 3° B. angefüllt sind; hier geht die Extraction völlig vor sich, während die vorhergehende Flüssigkeit, welche nun eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium ist und am Aräometer 16° B. (1,12 specif. Gewicht) zeigt, auf die Abdampfpfannen gebracht wird.

In der zweiten verdünnten Salzsäure verweilen die Knochen bis zu ihrer völligen Erweichung und werden dann, sobald dieser Punkt eingetreten ist, welchen man daran erkennt, daß die Knochen, ohne zu brechen, sich leicht nach allen Richtungen biegen, an allen Stellen drücken lassen, und ein durchscheinendes Ansehen besitzen, herausgezogen, abtropfen gelassen und wiederum einige Zeit, etwa ¼ Stunde, einem Strome frischen Wassers ausgesetzt, hierauf in ein Gefäß mit Kalkwasser mehreremal eingetaucht und nochmals gewaschen. Das Kalkwasser wird erhalten, indem man in einen großen Bottich frisch gelöschten, fetten Kalk bringt, denselben mit seiner 200fachen Gewichtsmenge Wasser übergießt, gehörig mittelst eines hölzernen Spatels umrührt und dann einige Stunden, sorgfältig bedeckt, stehen läßt; es scheidet sich der ungelöste Kalk am Boden ab und die überstehende

wasserhelle Flüssigkeit wird mittelst bleierner Heber in das Gefäß abgezogen, in welches die in den Körben befindlichen Knochen eingesenkt werden sollen. Nach dieser letzten Behandlung sind die Knochen zur Leimbereitung genügend rein und liefern unter Beobachtung der später zu besprechenden Verhältnisse einen sehr reinen und hellen Knochenleim. Die verdünnte Salzsäure, welche, auf 3° B. gebracht, zur zweiten Behandlung der Knochen diente, wird, da sie gewöhnlich nur wenig Kalk aus den Knochen aufgenommen hat, mit der gleichen Menge der vorher angewendeten starken Salzsäure vermischt und zur Extraction frischer Knochen wieder verwendet. Die Anzahl der Gefäße, in welchen die Behandlung der Knochen vorgenommen wird, richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Phosphoröfen; jeder Phosphorofen erfordert, da die Behandlung mit stärkerer Säure sieben Tage währt, eine gleiche Anzahl hölzerner Bottiche, welche zur Aufnahme der stärkeren Säure, vier solcher Gefäße, welche zur Füllung mit schwächerer Säure, und zwei Bottiche, die zur Darstellung des Kalkwassers bestimmt sind. Es findet auf diese Weise täglich die Füllung und Ausleerung eines Bottiches statt, dessen Größe durch die Zahl der Retorten, welche täglich gefüllt werden, bestimmt ist. Ein Phosphorofen, wie Fig. 26 vorstellt, bedarf täglich das Kalksalz aus 300 Kilogrm. frischer Knochen, zu deren Extraction also ein Gefäß beansprucht wird, welches durch 1200 Kilogrm. Salzsäure von 7° B. zu 3/4 seines Raumes gefüllt wird und in runder Zahl 1500 Liter (21 1/2 sächsische Eimer) Wasser faßt.

II. Verdampfung und Krystallisation der Knochenlauge, das Auspressen des sauren Kalkphosphats und dessen Mischung mit Kohle.

Die größten Schwierigkeiten in der völligen Durchführung meiner Methode liegen in der Ausführbarkeit der in diesem Abschnitt zu besprechenden Manipulationen. Es fehlen bis jetzt über die Wahl der Abdampfgefäße für salzsäurehaltige Flüssigkeiten alle praktischen Erfahrungen, weil alle technisch-chemischen Operationen von der Verdampfung derselben abstehen. Unter den unedlen Metallen ist das Kupfer das einzige, welches dem Einfluß der Salzsäure auf längere Zeit widersteht — Blei wird von derselben mit großer Heftigkeit angegriffen —, doch wirkt die gleichzeitig auftretende freie Phosphorsäure, wie schon oben erwähnt wurde, sehr stark auflösend auf dasselbe. Unter diesen Umständen bleiben Gefäße aus glasirtem Steingut oder scharf gebrannte Thongefäße die einzigen, welche der Einwirkung dieser Säure am sichersten widerstehen und zu welchen ich daher meine Zuflucht nehmen mußte. Ueber die Brauchbarkeit derselben entnehme ich einem Schreiben des Herrn Fikentscher in Zwickau folgendes Urtheil: 37

»Die Abdampfvorrichtung, welche Sie für salzsäurehaltige Flüssigkeit beabsichtigten, ist ganz wohl ausführbar, wenn das Steingut hart gebrannt ist und wenn Sie auf einen beträchtlichen Aufwand an Brennmaterial gefaßt sind. Derselbe kann sich allerdings mindern, wenn Sie die vom Heizgewölbe abziehende Wärme noch weiter benutzen können, würde sich aber sicher auf das Drei- bis

Vierfache von dem belaufen, welcher bei einer gewöhnlichen Abdampfpfanne erfordert wird, falls Sie die Hitze nicht weiter benutzen. Sollte das Steingut nicht gar zu empfindlich gegen Temperaturwechsel sein, so würde es sich ohne Zweifel günstiger gestalten, wenn Sie die Flamme, nachdem sie über das Heizgewölbe weggezogen, noch unter die Pfannen gehen ließen. Zum Schutz derselben könnten solche auf Ziegelplatten in Lehm gesetzt sein, wodurch die Uebertragung der Wärme allmälig und, wie ich aus Erfahrung weiß, mit großer Sicherheit geschähe.«

Der hiernach auftretenden größten Schwierigkeit in der Anwendung thönerner Abdampfgefäße, dem Aufwand an Brennmaterial, bin ich dadurch entgegengetreten, daß ich auch hier die vom Phosphorofen abgehende Hitze den Abdampfgefäßen zu Gute gehen lasse und zwar mit der Abänderung, daß der vom Phosphorofen kommende Zug zuerst in ein über die Abdampfpfannen gespanntes Gewölbe tritt, wodurch die verdampfenden Flüssigkeiten von oben erhitzt und durch den Luftzug die entweichenden Dämpfe sogleich weiter geführt werden.

Aus Fig. 26 und Fig. 27 ersieht man, wie die Verlängerung des Zuges über den zur Aufnahme der Flugasche bestimmten Raum *h* in *g* mündet und die Hitze über die Pfannen hinweg und unter dieselben führt, zuletzt in den Schornstein ausmündet. Es sind in der Zeichnung drei Abdampfpfannen dargestellt, deren jede 1,0 Meter lang, 0,3 Meter hoch und 1,0 Meter breit ist, und welche zur Verdampfung aller für den täglichen Bedarf eines Phosphorofens erforderlichen Lauge genügen; da es jedoch rathsam erscheint, immer für einen Vorrath krystallisationsfähiger Flüssigkeit zu sorgen, so ist die Aufstellung von wenigstens 4 Abdampfpfannen hinter jedem Ofen zu empfehlen. Das dazu bestimmte Material muß, wie Herr Fikentscher räth, ein hartgebranntes Steingut sein, doch zweifle ich nicht, daß jeder gutgebrannte Thon sich zu diesem Zwecke eignet, sofern nur die Glasur der Gefäße von der Art ist, daß durch längere Einwirkung der sauren Flüssigkeiten eine Auflösung derselben nicht zu befürchten steht. Es liegt auf der Hand, daß die Anfertigung dieser Pfannen wie der später zu besprechenden Retorten auf dem Vorhandensein eines Thones basirt, der im gebrannten Zustande einer hohen Temperatur und einem öfteren Wechsel derselben zu widerstehen vermag. Je mehr die Zusammensetzung desselben sich dem Kaolin nähert, je geringer sein Kalkgehalt ist, desto vorzüglicher eignet sich derselbe zur Anfertigung dieser Gefäße, und es unterliegt keinem Zweifel, daß bei den bedeutenden Fortschritten, welche in neuester Zeit die Fabrikation der Thongefäße zu Gunsten der Industrie gemacht hat, die Erzeugung thönerner Abdampfgefäße von obigen Dimensionen ohne größeren Aufwand, als der Ankauf metallener Pfannen und Retorten zu verwirklichen ist. Was die Fabrikation der Pfannen insbesondere betrifft, so ist neben der gleichmäßigen Dichtigkeit der ganzen Masse eine durch alle Theile, Boden und Wände, gleiche Stärke Haupterforderniß. Die innere Glasur muß ein schwer schmelzbares Silicat, eine Hohofenschlacke sein, deren Ausdehnungscoëfficient in verschiedenen Temperaturgraden mit dem des gebrannten Thones möglichst gleich ist, um ein Springen der Glasur und ein Undichtwerden des Geschirres zu vermeiden. Die Erfahrung ist hier die einzige und sicherste Lehrerin, und der Rath eines in den verschiedenen Zweigen der Töpferei erfahrenen Praktikers kann über die Wahl des Materials den sichersten Aufschluß geben. Die Aufstellung der

Pfannen geschieht hinter den Phosphoröfen so, daß der obere Pfannenrand 0,14 Meter über den Boden des Canales *c* (Fig. 28) zu stehen kommt. Die Gefäße stehen auf einem 0,25 Meter hohen Gemäuer von Backsteinen, dessen innerer Raum mit Zungen *i* (Fig. 24) durchzogen ist, welche die aus dem oberen Gewölbe nach unten tretende Wärme unter den Pfannen hin und nach dem Schornstein leiten. Diese Zungen sind aufrechtstehende Backsteine, welche den Pfannen und deren Unterlage als Stütze dienen. Bevor die Abdampfgefäße auf dieselben gesetzt werden, überdeckt man sie mit dünnen Steinplatten, welche mit einer 2,5 Centimeter dicken, fetten Lehmschicht überzogen werden. In diesen Lehmteig werden die Pfannen gesetzt und mit Backsteinen rings ummauert, so daß die äußeren Wände vor der directen Einwirkung der Stichflamme geschützt sind. Das sie umgebende Seitengemäuer ist so errichtet, daß es ohne große Schwierigkeiten leicht zu öffnen ist, um, bei einem Schadhaftwerden einer Pfanne, dieselbe herausnehmen zu können, ohne das darüber gespannte Gewölbe zu zerstören. Zu diesem Zwecke sind an jeder Ecke des Gemäuers und zwischen den einzelnen Pfannen Unterlagen von Eisen oder festem Stein angebracht, auf welche eiserne Schienen von der Breite und Länge des Gemäuers gelegt sind; sie dienen als Stützen des über die Abdampfpfannen gespannten Gewölbes und liegen etwa 2 Centimeter über dem oberen Pfannenrande, so daß die Abdampfpfannen bequem unter ihnen hinweggezogen werden können. Das über den Pfannen errichtete Zuggemäuer (Fig. 27 und Fig. 28) ist aus Backsteinen gewölbt und mit Seitenöffnungen *m* (Fig. 26) versehen, welche durch Eisenklappen, die im Innern mit Lehm beschlagen sind, geschlossen und bei dem Füllen oder Entleeren der Pfannen nach oben geöffnet werden. Es ist nun bei dem Gebrauche dieser Pfannen darauf Rücksicht zu nehmen, daß dieselben nie völlig entleert, sondern immer möglichst gefüllt gehalten werden, damit die aus dem Phosphorofen über sie streichende Hitze nicht zu stark auf die Seitenwände einwirke; wird aber diese Vorsichtsmaßregel gehandhabt, so ist leicht ersichtlich, daß ein Zerreißen der Gefäße nur selten und vielleicht nie zu befürchten steht. Um das Füllen und Umfüllen der Pfannen zu erleichtern, glaube ich eine Einrichtung in Vorschlag bringen zu dürfen, wie solche im Kleinen bereits zum Auswaschen von Niederschlägen in chemischen Laboratorien gehandhabt wird. Nachdem nämlich der Inhalt der Gefäße durch Glasheber so verbunden ist, daß sich die verdampfenden Flüssigkeiten durch Ueberströmen aus den gefüllten Pfannen immer wieder ersetzen (Fig. 27), wird an der letzten Pfanne ein Faß aufgestellt, welches mit dem Spundloch nach oben, mit der vorderen Seite nach der Pfanne gekehrt liegt. Es ist in letztere ein Hahn eingefügt, der mit einem Thonrohr in Verbindung steht, welches so gebogen ist, daß es nahe bis auf den Boden der Abdampfpfanne reicht. In das Spundloch sind zwei Bleiröhren fest eingekittet; das eine biegt sich nach der Pfanne zu und endigt in ein Thonrohr, welches durch das Gewölbe 3 Centimeter in die Pfanne reicht, das zweite Bleirohr ist zum Füllen des Fasses mit den Ständern in Verbindung gesetzt und durch einen Hahn, am besten von Thonmasse, leicht zu schließen. Sobald das Faß mit Knochenlauge gefüllt ist, schließt man den oberen Hahn und öffnet den unteren; es füllt sich dadurch die Pfanne bis 3 Centimeter unter den Pfannenrand, wo die Oeffnung des aus dem Spunde kommenden Rohres durch die Flüssigkeit geschlossen und ein

Ausströmen durch das Hahnrohr so lange gehindert wird, bis die Flüssigkeit wieder unter die Oeffnung der oberen Röhre gesunken ist, und durch Einströmen von Luft das Ausströmen neuer Mengen Lauge gestattet wird. Beim Füllen des Fasses schließt man den unteren Hahn und öffnet ihn wieder, sobald der obere geschlossen ist. Es unterliegt keinem Zweifel, daß noch einfachere Dichtungen, als die durch Hähne, angebracht werden können, und oft vertritt ein gut gearbeiteter Lehmpfropfen die Stelle eines leicht zerstörbaren Ventiles am sichersten. Die einzelnen Theile werden durch einen guten Oelkitt, aus gleichen Theilen Aetzkalk, Pfeifenthon und Leinöl gemischt, geschlossen. Statt der schwieriger darstellbaren Hähne von Thonmasse sind auch Holzhähne anwendbar, nur lassen sie ein schnelleres Unbrauchbarwerden befürchten.

Sind so die Pfannen gefüllt und werden sie durch die besprochene Vorrichtung auf einem gleichen Niveau erhalten, so schreitet die Concentration der Lauge schnell vor sich, und zwar wird die der Wärmequelle zunächststehende vordere Pfanne die concentrirteste Lauge enthalten und von ihr aus die Entleerung beginnen müssen.

Die Lauge ist krystallisationsfähig, sobald sie am Aräometer 38° B. zeigt; es bildet sich dann auf derselben eine Krystallhaut, welche zerdrückt wird, und nun wird mit der Verdampfung so lange fortgefahren, bis sich auf dem Boden der Pfanne ein krystallinischer Niederschlag von saurem phosphorsaurem Kalk zu bilden beginnt. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird die Pfanne schnell entleert und ihr Inhalt in einen hölzernen Ständer gebracht, in welchem die Abscheidung des Salzes während des Erkaltens der Lauge schnell vor sich geht. Die über dem Krystallbrei stehende Mutterlauge wird mittelst Heber abgezogen und noch einmal auf die Pfanne gebracht. Es geschieht diese Verdampfung am besten in Pfannen mit besonderer Feuerung, da diese Mutterlaugen ein weniger reines Kalksalz abscheiden, welches am besten noch einmal zu frischer Lauge gebracht und gelöst wird. Die von der zweiten Krystallisation sich abscheidende Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, in hölzernen Bottichen mit Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit völlig neutral reagirt, und der sich abscheidende phosphorsaure Kalk, nachdem er abgelaufen und getrocknet ist, mit Salzsäure behandelt, wie später bei den Retortenrückständen besprochen werden wird.

Es muß der Erfahrung bei den Versuchen im großen Maßstabe überlassen bleiben, den Punkt genauer zu bestimmen, bei welchem die Lauge den meisten sauren phosphorsauren Kalk abscheide, ohne befürchten zu lassen, daß letzterer zu viel Chlorcalcium einschließe, da die Resultate im Kleinen nicht allein maßgebend erscheinen können. Der abgeschiedene Krystallbrei wird auf einen Bottich mit durchlöchertem Senkboden oder in möglichst dichtgeflochtene Körbe gebracht und darin ablaufen gelassen und dann ausgepreßt, da ein Auswaschen natürlich durch seine Löslichkeit in Wasser nicht gestattet ist.

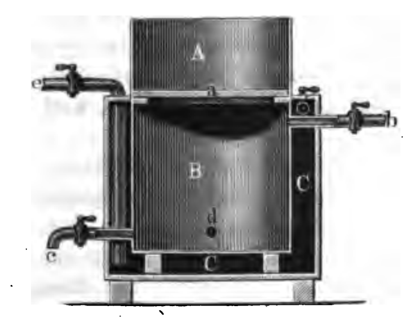
Die Operation des Auspressens ist die für die Ausbeute an Phosphor wichtigste und bedarf einer besonderen Aufmerksamkeit, da von dem größeren oder geringeren Feuchtigkeitszustande des sauren phosphorsauren Kalkes die Phosphorausbeute abhängig ist und ein zu großer Gehalt an Chlorcalcium störend auf den Gang einwirkt. Es lassen sich zur Entfernung der Mutterlauge aus dem Krystall-

drei drei Wege einschlagen, von denen die zwei ersteren bei größerem Zeitaufwande weniger Kosten, der letztere bei größerem Kostenaufwande weniger Zeit beanspruchen.

I. Die in dem Holzbottich oder Korbe abgelaufene Krystallmasse wird in starke Filztücher, welche mit Stroh belegt sind, gepackt und dem Drucke einer guten Schraubenpresse ausgesetzt. Nach dem völligen Abpressen der Mutterlauge erscheint die Krystallmasse weiß, zwischen den Fingern gedrückt knirschend, von perlmutterartigem Glanze; es löst sich dieselbe in wenig Wasser vollkommen auf und wandelt sich bei der Behandlung mit starkem Weingeist in freie Phosphorsäure, die in Lösung geht, und unlöslichen, neutralen phosphorsauren Kalk um; sie schmilzt zu einem durchsichtigen Glase von metaphosphorsaurem Kalk, der mit Kohle geglüht zwei Drittheil seines Phosphors als solchen abgiebt, mit dem letzten Theil zu neutralem phosphorsaurem Kalk verbunden bleibt.

II. Ein mit Blei ausgeschlagenes gußeisernes Gefäß (Fig. 35) ist durch eine Chamotteplatte *a*, welche auf einem angegossenen Falz fest eingekittet ist, in zwei Hälften, *A* und *B*, getheilt. Nachdem in dem oberen Theil *A*, der so groß sein muß, daß er die zu einer Ofenoperation nöthige Menge Krystallbrei faßt, derselbe eingetragen ist, wird durch das Rohr *b* ein Dampfstrom in den unteren Raum *B* geleitet; der eintretende Dampf treibt durch das geöffnete Rohr *c* die atmosphärische Luft aus dem Gefäße und füllt letzteres aus. Sobald dieser Punkt eingetreten, werden die Hähne der Röhren *b* und *c* geschlossen, und nun ein Wasserstrom durch das Rohr *e* in das Gefäß *C*, einen Holzständer, eingelassen, in welchem das Gefäß *AB* bis zur Höhe der Chamotteplatte eingesenkt ist. Durch die entstehende Abkühlung muß sich der in *B* enthaltene Dampf verdichten und nun die äußere Luft, welche nur auf die feuchte Krystallmasse in *A* wirken kann, die Mutterlauge vor sich her durch die Chamotteplatte drücken, um den luftverdünnten Raum *B* ausfüllen zu können. Nach genommener Rücksprache mit Technikern soll der Ausführung dieser Methode nichts im Wege stehen, sobald die Chamotteplatte gut gebrannt und porös genug ist, um Wasser leicht und schnell durchfließen zu lassen. Nachdem die auf diese Weise ausgedrückte Masse aus *A* entfernt worden ist, wird die Platte mit Wasser begossen und die durchgelaufene Lauge durch den unteren Hahn *d* abgelassen.

Fig. 35.



III. Eine dritte Methode kann mittelst einer unter der Chamotteplatte angebrachten Saugpumpe ausgeführt werden, welche durch Dampfkraft in Bewegung gesetzt wird, bei welcher schon einige Kolbenzüge hinreichen, um die Mutterlauge des Krystallbreies völlig zu entfernen. Dieses letztere Verfahren beansprucht allerdings die Anwesenheit einer Dampfmaschine, welche schon bei der Zerkleinerung der Knochen, beim Kneten des für die Retorten zu verarbeitenden Thones und in der Leimfabrikation besonders hinreichende Verwendung findet.

Der auf eine dieser Weisen seiner Mutterlauge entledigte Kalk wird mit einem Viertheil seines Gewichtes Holzkohlenpulver unter Erwärmung bis auf 100° C. in einer Thonpfanne mit separater Feuerung gemischt und durch ein Kupfersieb, von gleichen Dimensionen wie oben, gerieben, bis sich die Masse zwischen den Fingern zerreiben läßt, schwach feucht anfühlt, aber nicht klebt, und diese nun in die Retorten vertheilt.

III. Die Destillation und Reinigung des Phosphors.

38 Die Destillation der auf diese Weise erhaltenen Masse wird in den oben beschriebenen Oefen und Retorten ausgeführt. Es treten hier neben Phosphorwasserstoff, besonders zu Anfang der Operation, eigenthümliche Kohlenwasserstoffe auf, welche durch die Zersetzung der zwischen den Kalkkrystallen noch liegenden, von den frischen Knochen gelösten Leimbestandtheilen herrühren mögen, und dann läßt sich, sobald die Auspressung des Kalkphosphates keine sehr gute war, die Entwickelung von Salzsäuregas beobachten, woraus sich immer auf eine geringere Ausbeute an Phosphor schließen läßt, da die vorhandene freie Phosphorsäure auf das Chlorcalcium zersetzend einwirkt und sich neutraler phosphorsaurer Kalk bildet, der sich durch Kohle nicht mehr zersetzt:

$$(Ca\,O,\ 2\ H\,O,\ P\,O_5) + (2\ Ca\,Cl) = (3\ Ca\,O,\ P\,O_5) + (2\ H\,Cl).$$

Nach Beendigung der Destillation, das ist nach Erkaltung der Ansatzröhren und Vorlagen bei Hellrothglühhitze der Retorten, werden die Röhren aus den Vorlagen gezogen, letztere abgehoben, beides in kaltes Wasser gelegt und der Phosphor aus der Rinne des Ofens *c* (Fig. 29) geschaufelt. Die Steigung der letzteren darf eine nur sehr geringe sein, so daß das Wasser möglichst ruhig und in einer Höhe von etwa 3 Centimeter darin fließt.

Der in den Retorten zurückbleibende phosphorsaure Kalk mit Kohle wird, indem die Retorten in dem Ofen liegen bleiben, aus denselben auf den Phosphorofen gebracht und daselbst eingeäschert. Zu diesem Zwecke ist der Zug *c*, Fig. 27, mit Eisenplatten bedeckt und diese mit einem 1 Decimeter hohen Gemäuer umbaut; es kommen die darauf gebreiteten Retortenrückstände zum Erglühen, die Kohle verbrennt, und der zurückbleibende phosphorsaure Kalk wird nebst den aus den Mutterlaugen mittelst Kalkmilch erhaltenen Niederschlägen in hölzernen Bottichen der Einwirkung concentrirter Salzsäure ausgesetzt; man erhält dadurch sogleich sehr concentrirte Laugen, welche nur kurze Zeit auf den Pfannen zu stehen brauchen, um krystallisationsfähig zu sein. Auf diese Weise wird es möglich, den Knochen unter verhältnißmäßig geringem Kosten- und Zeitaufwand die letzten Antheile Phosphor zu entziehen und diese zu verwerthen. Da bei jeder Ofenoperation eine nicht unbedeutende Menge kohlehaltiger Retortenrückstände resultiren, so muß der mit dem Schüren des Ofens beauftragte Arbeiter gleichzeitig die auf dem Ofen befindlichen Retortenrückstände fleißig umrühren, damit jeden Tag eine vollkommene Einäscherung bewerkstelligt werde und der Rückstand so schnell als möglich wieder zu Phosphor gemacht werden könne.

Nach beendeter Operation ist zur Schonung der Retorten vorzügliches Er-

forderniß eine langsame und sehr vorsichtige Abkühlung derselben. Es wird daher nach Herausnahme der Retortenrückstände jede Retorte wieder mit einem durchlöcherten Deckel verschlossen, ferner der Aschenraum und die Ofenthür gut verdichtet und so der Ofen während einiger Stunden stehen gelassen. Sobald die Retorte dunkel geworden, öffnet man den Deckel und beschickt jede mit dem vorher erwärmten oder noch warmen Gemisch des sauren Kalkphosphates und der Kohle, dichtet Deckel, Röhren und Vorlagen gut an und öffnet nun den Feuerungsraum, stößt die glimmenden Kohlen zusammen und beginnt ein neues Feuer.

Der erhaltene rohe Phosphor wird nach einer der oben angeführten Methoden gereinigt und geformt. Es liegen mir über die Auspressung des rohen Phosphors durch Chamotteplatten zu wenig sichere Resultate vor, und der dadurch gereinigte Phosphor, welchen ich zu Gesicht bekam, hatte ein so wenig durchsichtiges, farbloses Aeußere, daß ich noch immer die Destillation, unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt oder die Reinigung mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure für vortheilhaftere Verfahren ansehe.

Es sind im Vorhergehenden an verschiedenen Stellen die Vortheile ebenso als die zu befürchtenden Nachtheile des zuletzt geschilderten Verfahrens vor dem bisherigen genannt worden, und ich glaube, daß eine Tabelle, in welcher ich beide Operationen in ihrem Verlauf zusammenstelle, den Ueberblick erleichtern wird, so daß es dann jedem Leser leichter möglich ist, ein Urtheil über den Werth der einzelnen zu fällen. (S. die Tabelle auf Seite 108 und 109.)

Es geht aus dieser Tabelle hervor, daß der Aufwand an Rohmaterial ein verhältnißmäßig gleicher ist, das erzielte Resultat ein doppelt so großes des neuen Verfahrens, dem alten gegenüber. Denn der Werth an 144 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. ist dem an 55 Kilogrm. Schwefelsäure von 60° B. darum gleich zu setzen, weil die Darstellung der ersteren dem Phosphorfabrikanten leicht ausführbar und bei billigen Rohsalzpreisen sogar ein sehr vortheilhafter Nebenbetrieb ist. Ja, in England, wo die Salzsäure als ein Ballast nur zu häufig verloren gegeben wird, ist ihr Werth dem der Schwefelsäure gegenüber ein verschwindender.

Da durch die Einrichtung festliegender Retorten der Consum derselben so bedeutend vermindert ist, so glaube ich, daß bei Anwendung eines guten Thones der Aufwand an Thongefäßen ein verhältnißmäßig geringer werden muß. Bei der Anwendung von nur irdenen Gefäßen, wie sie das zuletzt vorgeschlagene Verfahren beansprucht, deren Aufwand durch die gleichzeitige Fabrikation der Salzsäure aus irdenen Cylindern ein vergrößerter wird, ist es unbedingtes Erforderniß, daß die Anfertigung dieser Geräthschaften in der Phosphorfabrik selbst geschieht; es wird dadurch dem Fabrikanten gleichzeitig zuerst möglich, Verbesserungen in der Wahl des Rohmaterials, im Bau der Brennöfen, in der Modulirung der Form ꝛc. zu treffen, abgesehen davon, daß eine Ersparniß an Arbeitslohn und Zeit damit innig Hand in Hand geht.

Ueber die Verwendung der bei dem neuen Verfahren in großen Mengen sich sammelnden Chlorcalciumlaugen muß die Oertlichkeit der Fabrik den besten Aufschluß geben; sie sind, wie die Gipsrückstände des bisherigen Verfahrens, die unwillkommensten Nebenproducte, und ihre Verwerthung bildet noch immer eine nicht

Aelteres Verfahren.

	Operation.	Product und Aufwand.
I.	Brennen der Knochen in Schachtöfen.	Weißgebrannte Knochen. Kohlenwasserstoffe, welche zum Betrieb einer Pfannenfeuerung verwendet werden können.
II.	Pulvern der Knochen.	Knochenmehl, zu dessen Bereitung ein Stampf- oder Mahlwerk erfordert wird.
III.	Extraction des Knochenmehles mit Schwefelsäure.	Saurer phosphorsaurer Kalk und Gips. 100 Kilogrm. frische Knochen 55 » Schwefelsäure 60° B.
IV.	Eindampfen der Kalklösung in Bleipfannen und in eisernen Pfannen mit Kohle.	Masse.
V.	Destillation des Phosphors in Galeerenöfen aus Thonretorten mit Holzfeuerung.	Roher Phosphor. Ein Drittel des Phosphors in den Retortenrückständen; letztere nicht zu verwerthen; Verlust aller Retorten.
VI.	Reinigung des Phosphors.	100 Kilogrm. frische Knochen, 55 » gebrannte Knochen, 4—5 » reiner Phosphor.
VII.		

hinreichend beantwortete Frage (s. Salmiakfabrikation). Ebenso wie die Gipsrückstände die meiste zu der Zersetzung des Knochenmehles verwendete Schwefelsäure einschließen, so führen die Chlorcalciumlaugen alle zu der Zersetzung der frischen Knochen verwendete Salzsäure mit sich, und nicht unwillkommen würde es sein, diese letztere auf einem billigen Wege wieder erhalten zu können.

Es stellt sich jedoch einer Wiederverwendung der Chlorcalciumlösungen zur Salzsäurefabrikation der durch die Verdampfung derselben hervorgehende Kostenaufwand entgegen, und schon deshalb müssen sie, sobald sie nicht zur Darstellung von Salmiak (s. unten) theilweise Verwendung finden, wie die Gipsniederschläge dem Fabrikanten verloren gehen oder höchstens ein von den Landwirthen gesuchtes Düngemittel abgeben.

Neues Verfahren.

Operation.	Product und Aufwand.
Reinigung der frischen Knochen durch Waschen in Körben, Trocknen derselben auf einer Tenne.	
Zerkleinerung der Knochen durch ein Walzwerk und Entfettung derselben durch heißes Wasser.	Reine Knochenmasse und Knochenfett.
Extraction der Knochen mit verdünnter Salzsäure von 7° B.	Saurer phosphorsaurer Kalk und Chlorcalcium. 100 Kilgr. frische Knochen erfordern zur völligen Extraction 140 Kilgr. Salzsäure von 20° B.
Verdampfen der Knochenlauge in Thonpfannen, Krystallisation, Auspressen der Krystallmasse, Mischen der Preßrückstände mit Kohle in Thonpfannen.	Masse.
Destillation des Phosphors in Röhrenöfen mit Steinkohlen- und Coaksfeuerung.	Roher Phosphor. Retortenrückstände auf Phosphor verarbeitet; Verlust keine, wenn nicht durch die Operation nothwendig verworfene Retorten.
Reinigung des Phosphors.	100 Kilogrm. frische Knochen. 6—7 » Phosphor.
Darstellung des Knochenleimes.	10—20 Proc. Leim der verwendeten frischen Knochen.

Ueber den durch die Veränderung der Ofenconstruction erwachsenden Aufwand an Brennmaterial wage ich jetzt noch kein Urtheil abzugeben, da sich durch die Praxis der Werth derselben erst herausstellen muß. Es ist nicht unmöglich, daß durch die Einwirkung der directen Flamme auf die unteren drei Retorten ein Verlust an letzteren zu befürchten steht, dem jedoch durch Einrichtung eines mit Zügen durchbrochenen Gewölbes zwischen Feuerraum und Retorten mit Vortheil entgegengetreten werden kann, doch steht hier ein Mehraufwand an Brennmaterial in Gefolge.

Eine neuere Arbeit von Gentele über Phosphorfabrikation stellt den Aufwand an Brennmaterial als den größten und unüberwindlichsten Uebelstand der Phosphorfabrikation hin. Nach dem obigen, sehr getreuen Calcül beträgt der

Holzaufwand 1/9 der gesammten Fabrikationskosten, während die Schwefelsäure ziemlich die Hälfte derselben beansprucht. Es steht wohl zu erwarten, daß die Anwendung von Steinkohlen in Oefen mit cylindrischen Retorten den ersteren noch bedeutend herabdrücken wird.

Um endlich eine möglichst ununterbrochene Abdampfung der Laugen hinter den Phosphoröfen zu erreichen, ist es von besonderem Vortheil, wenn die Beschickung und Reinigung der einzelnen Ofenabtheilungen zu verschiedenen Zeiten vor sich geht, so daß immer zehn Retorten im Gange begriffen sind, während fünf derselben von Neuem beschickt werden; es muß hierbei die Einäscherung der Retortenrückstände und deren schleunige Verwerthung mit dem Ofenbetriebe immer gleichen Schritt halten.

39 **Eigenschaften des Phosphors.** Der gereinigte Phosphor erscheint als eine weiße bis weißgelbe, durchscheinende, dem Paraffin sehr ähnliche Masse; durch langsame Oxydation an der Luft oder in lufthaltigem Wasser überzieht er sich, zumal unter dem Einflusse des Lichtes, mit einer gelbrothen Oxydhaut, weshalb er in geschlossenen, undurchsichtigen Gefäßen (Holz- oder Blechkisten) aufbewahrt werden muß. Aus seinen Lösungen in ätherischen Oelen oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt er in Octaëdern, Dodecaëdern oder Würfeln; sein specif. Gewicht = 1,896. Nach Pelletier schmilzt er bei + 45° C., kühlt sich nach dem Schmelzen auf 37,5° C. ab, bis er in der Ruhe erstarrt, wobei seine Temperatur wieder auf 45° C. steigt; erhöht man die Temperatur des Wassers bis nahe zum Siedepunkte, so wird die Oxydation des Phosphors beschleunigt, so daß oft Phosphor, der nach der Destillation völlig weiß erschien, bei längerem Verweilen im Seubert'schen Formapparate, wo das Wasser über die Schmelztemperatur des Phosphors bedeutend erwärmt worden war, in gelben, weniger ansehnlichen Stangen zum Vorschein kam. Der geschmolzene Phosphor bleibt in der Ruhe oft weit unter seinem Schmelzpunkt noch flüssig, oft selbst noch bei + 4° C., worauf die Berührung mit einem festen Körper oder schnelle Bewegung die Erstarrung bewirkt. Der Phosphor siedet bei 250° C. (Heinrich), bei 288° C. nach Dalton, bei 290° C. nach Pelletier und verwandelt sich in farblosen Dampf von 4,35 specif. Gewicht. Die Verunreinigung des Phosphors mit Arsenik, wie sie von Hertz, Bärwald, Liebig u. A. nachgewiesen worden ist, rührt von dem Arsengehalt der zur Zersetzung des Knochenpulvers verwendeten Schwefelsäure her. Dampft man die Lösung eines arsenhaltigen Phosphors in sehr verdünnter Salpetersäure ab, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration unter vollständiger Ausscheidung des Arsens in Gestalt eines schwarzen Pulvers, durch die vorhandene phosphorige Säure und den bei ihrem Erhitzen entwickelten Phosphorwasserstoff reducirt. Leichter und sicherer findet man Spuren von Arsenik, wenn man den Phosphor in Salpetersäure löst und bis zur vollständigen Entfernung aller salpetrigen Säure und Salpetersäure kocht, dann die erhaltene Phosphorsäure auf reines Zink gießt und das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch Silberlösung streichen läßt, wo die geringsten Spuren von Arsenik durch die Reduction des Silbers und eine graue Trübung der Flüssigkeit angezeigt werden. Die Probe ist so zuverlässig, daß ich selbst noch in Phosphorsäure, welche aus Phosphor und Salpetersäure dargestellt

war und aus welcher das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas unter Erwärmung als Schwefelarsenik abgeschieden worden war, Spuren von Arsenik nachzuweisen vermochte.

Amorpher Phosphor.

Die zuerst von Berzelius entdeckte Eigenschaft des Phosphors, durch die Einwirkung des Lichtes, zumal des violetten, eine rothe Farbe anzunehmen, die Eigenschaft des Leuchtens zu verlieren, ohne an Gewicht zu gewinnen, veranlaßte Professor Schrötter, genauere Versuche über die Ursache dieser Erscheinung anzustellen. Es ergab sich aus denselben, daß dieses interessante Phänomen nicht bloß durch das Licht, sondern auch durch Wärme hervorgebracht werden könne. Es tritt ein, wenn man vorher vollkommen getrockneten Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre 40 bis 60 Stunden lang einer Temperatur von 240° bis 250° C. aussetzt; der geschmolzene Phosphor scheidet dann nach und nach ein rothes Pulver, den amorphen Phosphor, ab, welchem, sobald der größte Theil des Phosphors in diesen Zustand übergegangen ist, durch Schwefelkohlenstoff der noch nicht amorphe Phosphor entzogen werden kann. Es bildet ersterer nach seiner Behandlung mit Kalilauge, Wasser und Schwefelsäure in successiver Anwendung, ein heller oder dunkler rothes Pulver von größerer Dichtigkeit als der des gewöhnlichen Phosphors. 40

Durch diese Umwandlung hat der Phosphor eine seiner gefährlichsten Eigenschaften, die Entzündbarkeit an der Atmosphäre außerhalb des Wassers, verloren; er ist unlöslich in Aether, Alkohol, Steinöl und Schwefelkohlenstoff geworden und entzündet sich an der Luft erst bei 260° C. Bei sehr langem Erhitzen, nahe der Umwandlungstemperatur in gewöhnlichen Phosphor, bildet der amorphe Phosphor eine erhärtete, rothbraune Masse von muscheligem Bruch und der Härte des Kalkspathes, welche an der Luft völlig beständig bleibt und nur dann gefährlich wirken kann, sobald geringe Mengen unveränderten Phosphors in dieselbe eingeschlossen sind. So sehr sich daher diese letztere Form für den Transport eignete, so hat man doch die Pulverform des amorphen Phosphors beibehalten. Nach dem Trocknen erscheint diese Modification als ein vollkommen glanzloses, amorphes Pulver, dessen Farbe vom Scharlachrothen bis ins Dunkelcarmoisinrothe wechselt und sogar ins Dunkelbraune und Bräunlichschwarze übergehen kann. Dieselbe nimmt, wenn das Pulver von einer Flüssigkeit bedeckt ist, bedeutend zu; wird es aber auf weißes Papier gerieben, so zeigt es eine ins Braunrothe gehende matte Farbe. Beim jedesmaligen Erwärmen erscheint die Farbe dunkelviolett.

Der amorphe Phosphor bleibt an der Luft vollkommen unverändert. Im Finstern leuchtet er bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht; erhitzt man ihn aber bis nahe zu der Temperatur, wo er sich entzündet, so beginnt er schwach zu leuchten. Läßt man ihn jedoch, wenn er zu leuchten begonnen hat, erkalten, so hört er jedesmal wieder zu leuchten auf. Mit Schwefel verbindet sich der amorphe Phosphor bei der Temperatur, bei welcher der Schwefel schmilzt und noch gelb und dünnflüssig ist, nicht, sondern bleibt in der Flüssigkeit gleichmäßig vertheilt. Erhitzt man dagegen den Schwefel bis zum Zähewerden, so löst sich der Phosphor darin ohne irgend eine auffallende Erscheinung. Kalilauge löst den amorphen

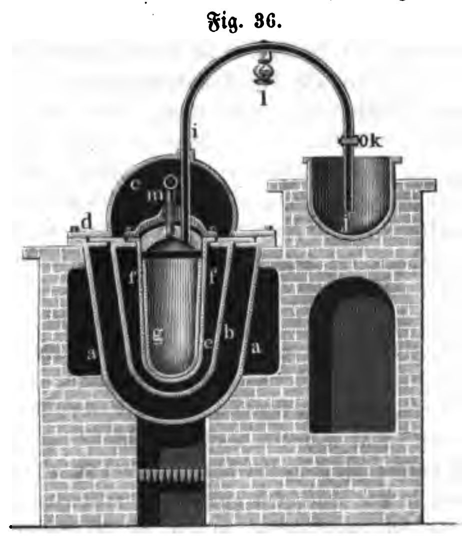
Phosphor beim Kochen unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, um so leichter, je concentrirter sie ist, wobei der feinvertheilte amorphe Phosphor dunkelchocoladenbraun wird. Chromsäure und doppeltchromsaures Kali, mit demselben trocken zusammengerieben, entzünden ihn, wobei er ohne Geräusch abbrennt; im gelösten Zustande wirken beide selbst beim Kochen nicht auf ihn ein. Chlorsaures Kali verpufft, mit amorphem Phosphor zusammengerieben, augenblicklich und sehr heftig unter starker Lichtentwickelung.

Mit Salpeter läßt er sich trocken verreiben, ohne sich zu entzünden; beim Erwärmen brennt er ohne bedeutendes Geräusch ab. Mennige und Bleihyperoxyd entzünden ihn beim Zusammenreiben, so daß er bei ersterer mit geringem, bei letzterem mit heftigem Geräusch verbrennt. Mit Zucker und anderen organischen Substanzen läßt sich der amorphe Phosphor in allen Verhältnissen und ohne merkliche Veränderung mischen (Schrötter). Um den amorphen Phosphor in cohärenter Form zu erhalten, setzte Herr Professor Schrötter gewöhnlichen Phosphor einer Temperatur aus, welche der, bei welcher er umgewandelt wird, sehr nahe lag und erhielt ihn lange Zeit hindurch, ungefähr acht Tage lang, unverändert auf derselben. Nach Beendigung des Versuches war der Phosphor in eine ganz feste, röthlichbraune, an den Bruchflächen eisenschwarze und unvollkommenen Metallglanz zeigende Masse verwandelt; dieselbe war spröde, von muscheligem Bruch, auf dem Striche von gelber Farbe; ihr Gehalt an unverändertem Phosphor, der noch 0,2 bis 0,3 Proc. betrug, machte die Masse sehr leicht entzündlich und daher, wie schon oben erwähnt, für den Gebrauch und die Aufbewahrung außer Wasser höchst gefährlich.

Durch Arthur Albright in Birmingham ist folgender im Jahre 1851 patentirter Apparat zur Darstellung des amorphen Phosphors empfohlen worden:

Fig 36. *a* ist ein in den Ofen eingemauertes gußeisernes Gefäß, unter welchem sich die Feuerung befindet; *b* ist ein ähnliches gußeisernes Gefäß, welches man in ersterem dadurch befestigt, daß man durch die Ohren am oberen Theile jedes Gefäßes Schraubenstifte steckt; den Raum zwischen beiden Gefäßen nimmt ein Metallbad aus gleichen Theilen Zinn und Blei ein. Das Gefäß *b* ist mit einem gußeisernen Deckel *c* versehen; letzterer hat an seinem unteren Rande einen Kranz, welcher in eine entsprechende Vertiefung im oberen Rande des Gefäßes *b* paßt, und wird an der

Fig. 36.



Flantsche des Gefäßes *a* durch Schraubenbolzen *d* befestigt. Dieser Deckel hat hauptsächlich den Zweck, Unfälle zu verhüten, und ist nicht unumgänglich nothwendig; *e* ist ein bewegliches eisernes Gefäß, in einem Sandbad *f* befindlich; es enthält ein Gefäß von Glas oder Porzellan *g*, in welches der umzuwandelnde Phosphor kommt. In den Deckel des Gefäßes *e* ist das eine Ende eines krummen, eisernen oder kupfernen Rohres *i* geschraubt, welches frei durch eine Oeffnung im Deckel *c* geht; das andere Ende dieses Rohres taucht in ein Gefäß *j*, welches Wasser oder Quecksilber (mit einer Schicht Wasser bedeckt) enthält; dieses Rohr wirkt als Sicherheitsventil, indem das Quecksilber oder Wasser das Eindringen von Luft in das Gefäß *e* verhindert. Das Rohr ist mit einem Sperrhahn *k* versehen, damit der Inhalt des Gefäßes *j* nicht in das Gefäß *e* zurücktreten kann; diesen Hahn muß man nach Beendigung der Operation schließen, bevor man den Apparat erkalten läßt oder das Gefäß *j* beseitigt. Während der Operation kann man unter dem Rohr *i* eine Weingeistlampe *l* aufhängen, um dasselbe heiß zu erhalten, damit es sich nicht durch Verdichtung des destillirenden Phosphors verstopfen kann. Der Deckel wird auf dem Gefäß *e* durch eine Schraube *m* befestigt, welche durch eine mit Schraubengewinde versehene Oeffnung in der Mitte eines dreiarmigen Hälters geht und in eine Vertiefung im Deckel tritt; unter dem Ende der Scheibe ist eine kleine concave Schraube oder eine Feder von Stahl angebracht, damit der Deckel einiges Spiel hat, falls im Gefäße *e* eine heftige Wirkung eintreten oder das Rohr *i* sich verstopfen sollte. Um mittelst dieses Apparates amorphen Phosphor zu bereiten, verwendet man gereinigten, vorher mittelst Fließpapier gut abgetrockneten Phosphor. Dieser wird in das Gefäß *g* gebracht, worauf man die Deckel an ihrer Stelle befestigt. Dann macht man Feuer unter das Gefäß *a* und erhöht die Temperatur hinreichend, um die Luft auszutreiben, sowie das im Innern des Gefäßes auf Kosten des anhängenden Wassers bei 250° C. erzeugte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, welches am Ende des Rohres *i* austritt und durch das Quecksilber oder Wasser in die Luft entweicht; bringt man in das Gefäß *j* Quecksilber, so ist es zweckmäßig, dasselbe mit einer Wasserschicht zu bedecken, weil etwas Phosphor überdestilliren und im Rohre *i* hinabziehen kann, welcher dann durch das Wasser gegen die Berührung mit Luft geschützt ist. Die Temperatur muß allmälig gesteigert werden, bis Blasen am Ende des Rohres *i* entweichen, welche sich beim Austritt in die Luft entzünden; man kann dann die Temperatur, welche ein in dem erwähnten Metallbad befindliches Thermometer anzeigt, bald auf 260° C. erhöhen. Dieselbe muß eine gewisse Zeit lang (deren Dauer von den Umständen abhängig und nur durch die Erfahrung festzustellen ist) eher über als unter dem erwähnten Grade erhalten werden. Sobald der Phosphor in den amorphen Zustand übergegangen ist, läßt man das Gefäß erkalten; hierauf nimmt man den Phosphor heraus, wozu man bisweilen das Glas- oder Porzellangefäß zerbrechen muß. Sollte man es geeignet finden, den Druck auf die Gefäße *e* und *g* zu erhöhen, so muß das Gefäß *j* tiefer sein, damit es mehr Quecksilber faßt. In diesem Falle wird es nöthig sein, die Scheibe oder Feder zu entfernen, sobald der Dampf und die leuchtenden Blasen, welche im Anfange des Prozesses aufsteigen, aufgehört haben am Ende des Rohres *i* zu erscheinen.

Nachdem der Phosphor aus dem Gefäße *g* genommen ist, reibt man ihn unter Wasser zu einem feinen Pulver und bringt ihn dann in einen Sack oder auf ein Filter, um ihn abtropfen zu lassen. Wenn die Operation zweckmäßig geleitet worden ist, enthält der gewonnene amorphe Phosphor nur geringe Spuren von gewöhnlichem Phosphor. Um den feingeriebenen Phosphor zu reinigen, breitet man ihn, noch feucht, in dünnen Schichten auf flache Tröge von Eisenblech oder Blei aus, welche durch ein Dampf-, Wasser-, Sand- oder Chlorcalciumbad erwärmt werden, und läßt so den unveränderten krystallinischen Phosphor sich langsam oxydiren; die Temperatur muß hierbei allmälig erhöht und der Phosphor fleißig umgerührt werden, bis er im Dunkeln keine leuchtenden Dämpfe mehr entwickelt. Bei dieser (allerdings sehr gefährlichen) Operation muß man Wasser zur Hand haben, um die Entzündung des so erwärmten Phosphors, sobald diese eintritt, sofort zu löschen. Ist der Reinigungsproceß so weit beendigt, so wird der amorphe Phosphor mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Bei größeren Mengen krystallinischen Phosphors wird zur Reinigung des amorphen Phosphors Schwefelkohlenstoff vorgeschlagen, womit der letztere ausgewaschen und hierauf die ablaufende Flüssigkeit durch Destilliren im Wasserbade gereinigt wird. Doch vermehrt die leichte Endzündbarkeit dieses Auflösungsmittels und zumal seines Dampfes die Gefahr, welche die Anwesenheit des krystallisirbaren in dem amorphen Phosphor mit sich führt, so bedeutend, daß ein neuerer Vorschlag von E. Nickl, die Trennung des ersteren von letzterem ohne irgend welche Gefahr und mit größerer Genauigkeit zu bewerkstelligen, nur willkommen geheißen werden darf.

Die Trennungsmethode besteht wesentlich darin, daß man das Gemenge von amorphem und gewöhnlichem Phosphor mit einer Flüssigkeit schüttelt, deren specifisches Gewicht geringer ist als das des amorphen Phosphors (2,106) und größer als das des gewöhnlichen (1,770). Eine Chlorcalciumlösung von 38 bis 40° B. kann hierzu benutzt werden. Der gewöhnliche Phosphor begiebt sich auf die Oberfläche und kann leicht durch etwas Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden, so daß die Operation in einem geschlossenen Gefäße ausgeführt werden kann. Im Einzelnen ist das Verfahren folgendes: In den Kolben, in welchem entweder die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen vollzogen worden ist, oder in welchen man die aus obigem Apparate genommene Masse des zu reinigenden amorphen Phosphors gebracht hat, gießt man die Chlorcalciumlösung, nachdem vorher der amorphe Phosphor durch etwas Schwefelkohlenstoff und Eintauchen des Kolbenbodens in warmes Wasser von den Wänden gelöst worden ist, verschließt denselben und schüttelt. Nach zehn Minuten haben beide Flüssigkeiten sich von einander geschieden. Der amorphe Phosphor befindet sich dann am Boden des Kolbens, und auf der Chlorcalciumlösung schwimmt der mit dem gewöhnlichen Phosphor gesättigte Schwefelkohlenstoff, den man durch Decantiren davon trennt.

Enthält der amorphe Phosphor nicht mehr als 25 Proc. gewöhnlichen Phosphor, so genügt diese Behandlung; besser ist es aber, nochmals Schwefelkohlenstoff einzugießen und zu schütteln, und wenn die beiden Phosphormodificationen etwa zu gleichen Theilen vorhanden waren, ist dies sogar nothwendig. Drei solche Waschungen sind immer hinreichend, den gewöhnlichen Phosphor gänzlich zu entfernen.

Nachdem der Schwefelkohlenstoff das letzte Mal decantirt ist, gießt man die mit dem amorphen Phosphor gemengte Chlorcalciumlösung auf ein Tuch, auf welchem derselbe dann zurückbleibt. Er ist nun so rein, daß das Kochen mit Kalilauge, welches der gewöhnliche Phosphor verlangt, überflüssig ist. Die ganze Operation kann in einer halben Stunde ausgeführt werden, ist vollkommen sicher bezüglich der Vermeidung von Entzündungen und verhütet fast ganz die Entstehung von Schwefelkohlenstoffdampf, welcher bekanntlich nicht ohne Nachtheil für die Gesundheit ist.

Die Leimfabrikation.

Unter Leim versteht man im Allgemeinen die gallertartige, getrocknete Masse, welche sich beim Auskochen der Haut, der Knochen- und Knorpelsubstanzen mit Wasser bildet und im aufgelösten Zustande als Bindemittel praktische Verwerthung findet. Ob sich nun gleich herausgestellt hat, daß zwei verschiedene Arten von Leim (siehe Einleitung): das Glutin, der gewöhnliche oder Knochenleim, der Leim aus der Unterhaut (corium), aus den Sehnen, Darmmembranen, permanenten Knorpeln, aus Hirschhorn, Fischknochen, Hausenblase und Kalbsfüßen, und das Chondrin, der eigentliche Knorpelleim aus Rippen- und Gelenkknorpeln, existiren, und der letztere dem ersteren an Klebekraft sehr nachsteht, so macht man doch in der Praxis nur insoweit einen Unterschied, als man sich der Anwendung knorpelartiger Substanzen so viel als möglich enthält, so daß das Glutin es hauptsächlich ist, welches bei der Leimbereitung erzielt wird. 41

Eigenschaften des Leimes. Die Gallerte (Knapp, chem. Technologie Bd. II.), wie man sie unmittelbar durch Kochen der genannten Stoffe erhält, besitzt noch nicht die Eigenschaften, welche den Leim charakterisiren; sie erhält diese Eigenschaften erst durch das Eintrocknen. Es sind mithin dreierlei Dinge zu unterscheiden: die leimgebenden Gebilde, die daraus gekochte Gallerte und der Leim. 42

Das Verhalten der Gallerten und der Leimarten aus verschiedenen leimgebenden Gebilden bietet gewisse für die Praxis sehr wichtige, bis jetzt noch nicht erklärbare Verschiedenheiten dar, die nicht von äußeren Umständen, Bereitung u. dgl. abhängen. So ist die Umwandlung der Haut in Gallerte viel schwieriger und zeitraubender, als die der thierischen Knochensubstanz und der Fischblasen; der Leim aus Haut besitzt dagegen eine Klebkraft, welche höchstens von der des Knochenleimes erreicht wird, aber die der anderen Leimarten, besonders die des Fischleims, weit hinter sich zurückläßt. Auch die Temperatur, welche zur Umwandlung der leimgebenden Substanzen in Gallerte erforderlich ist, ist für dasselbe Gewebe nach

Alter und Art verschieden. Ebenso verhält es sich mit der Festigkeit der aus gleichconcentrirten Lösungen gestehenden Gallerte verschiedener Gewebe.

Die reine Gallerte ist farb-, geruch- und geschmacklos, durchsichtig, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und hinterläßt nach dem Eindampfen eine glasige Masse von denselben Eigenschaften, die durch den auffallenden Zusammenhang ihrer Theile ausgezeichnet ist; sie löst sich weder in Alkohol, Aether, noch fetten Körpern auf, sondern wird durch erstere aus ihren wässerigen Lösungen als durchscheinende Masse abgeschieden. In kaltem Wasser schwillt die eingetrocknete Gallerte auf, ohne sich zu lösen; bei 40 bis 50° C. zerfließt sie zu einer filtrirbaren Lösung, welche nach dem Erkalten wieder zu fester Gallerte gesteht, wenn kein zu großer Ueberschuß von Wasser vorhanden war; mit ihrem 100fachen Gewicht Wasser soll die Gallertlösung noch gestehen, in dem 150fachen gelöst nur eine gallertartige Flüssigkeit bilden. Dieses Verhältniß, sowie die Auflösungstemperatur der Gallerte ist übrigens unter gleichen Umständen sehr von ihrem Ursprung und von der Darstellung abhängig. Durch anhaltendes Kochen verliert die Gallertlösung die Fähigkeit, zu gerinnen und wird in eine gummiartige Masse umgewandelt. Durch Stehen an der Luft bei Sommertemperatur wird die aufgelöste Gallerte leicht sauer, zerfließt und fault dann schnell; Gewitterluft soll diesen Vorgang sehr beschleunigen. Verdünnte Säuren verhindern das Gelatiniren nicht; concentrirte Essigsäure löst die Gallerte auf, ebenso verdünnte Salpetersäure, ohne ihr die Klebkraft zu benehmen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Gallerte vollständig unter Bildung von Leucin, Zucker 2c., concentrirte Salpetersäure unter Bildung von Kleesäure und Zuckersäure. Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge und bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat bilden sich Glycocoll, Leucin u. s. w. Durch die alkalischen Lösungen wird gleichzeitig der vorhandene phosphorsaure Kalk abgeschieden. Bei Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kali bilden sich flüchtige Fettsäuren, Bittermandelöl, Benzoësäure 2c. Chlorgas erzeugt in Leimlösung gallertartige Niederschläge und schleimige, auf der Flüssigkeit schwimmende Massen. Gerbsäure vereinigt sich mit der Leimsubstanz zu unlöslichen Niederschlägen von ziemlich constanter Zusammensetzung, so daß man das Glutin als Bestimmungsmittel des Gerbstoffes in Vorschlag gebracht hat. Versetzt man eine warme, concentrirte Leimlösung mit concentrirter Alaunlösung, so fällt theilweise der Leim als durchscheinende, farblose, steife Masse aus. Verdünnte Leimlösung (1 Theil auf 12 Theile Wasser) wird durch geringen Alaunzusatz sehr zähe. Geringer Zusatz einer Säure, z. B. Essigsäure, verhindert jede Wirkung der Thonerdesalze. Gegen Eisenoxydsalze verhält sich, mit Ausnahme der Färbung des Niederschlages, Leim ganz gleich. Die Niederschläge sind Verbindungen von Leim mit Thonerde und Eisenoxyd, die in Wasser schwer- und in Kochsalzlösung unlöslich sind. Leim, der Thonerdesalze enthält, ist wenig bindend, daher Alaunzusatz zum Klären des Leimes zu vermeiden ist. Wird Leim in dem sechsfachen Gewicht einer starken Abkochung von Campeche- oder Fernambukholz gelöst und dann mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali erwärmt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer undurchsichtigen und unlöslichen Gallerte. Werden Leimschnitte, welche eine genügende Menge der oben genannten Farbstoffe oder des Eisenvitriols enthalten, in eine kalte Lösung von

zweifach-chromsaurem Kali gestellt, so bleibt der Leim unlöslich. Darauf hat Hylten-Cavallius eine Methode der Schnell-, Farben- und Mineralgerberei gegründet.

Lederleim. Zur Darstellung des Lederleims verwendet man unter dem Namen Leimgut die Hautüberreste der Loh- und Weißgerbereien, Kalbsfüße und Sehnen, die Suronenhäute und den Narbenabstoß von Sämischgerbereien. Der Leimgehalt schwankt zwischen 15 und 60 Proc. der getrockneten Rohstoffe, so daß z. B. 43

Abgänge der Weißgerbereien	45 Proc.
Oberhaut der Ochsenhäute	30 »
Hasen- und Kaninchenfelle, Suronenhäute, Pergamentabfälle	50 bis 60 »
Flechsen, Schwanzstücke, Geschlechtstheile vom Rindvieh	15 bis 18 »
Lohgerbereiabfälle (Ohrlappen von Hammeln, Kühen, Hammelsfüße mit Sehnen u. s. w.)	38 bis 42 »

Leim geben.

Unter diesen Rohmaterialien ertheilt der Leimfabrikant den Abfällen der Weißgerbereien einen unbedingten Vorzug, indem dieselben bereits gereinigt und conservirt durch Behandlung mit Kalk, geboten werden, wodurch eine nicht unbeträchtliche Zeit- und Materialersparniß bedingt wird, die den Leimreichthum, wie er in anderen Rohstoffen angetroffen wird, genügend ersetzt.

Alle anderen oben genannten Rohstoffe müssen vor ihrer Verarbeitung zu Leim einigen Operationen unterworfen werden, welche ihre Reinigung durch mechanische und chemische Hülfsmittel und die Erreichung größerer Haltbarkeit zum Zwecke haben.

Kalken des Leimgutes. Diese Operation besteht zunächst in der Behandlung des rohen Leimgutes mit Kalkmilch und Abwaschen der gekalkten Rohstoffe mit reinem Wasser.

Die Behandlung im Kalkäscher ist eine einfache Maceration des Leimgutes in mit Kalkmilch (welche etwa 1 bis 2 Proc. Kalk enthält) gefüllten Gruben oder Bottichen und nimmt nach Umständen einen halben bis zwei Monate Zeit in Anspruch, während welcher man den Aescher mehrmals erneuert. Diese Behandlung hat den Zweck, das Leimgut von anhängenden Fetttheilen durch deren Verseifung mit dem Aetzkalk zu befreien und die anhängenden Fleisch- und Bluttheile zu lösen. Ist dies in genügender Weise erreicht, so muß der anhängende Kalk durch Eintauchen des Leimgutes in fließendes Wasser möglichst entfernt werden; man hängt zu diesem Ende dasselbe in Weidenkörben in den Fluß oder unter einen Brunnen und läßt es unter häufigem Umrühren mehrere Tage dem Einfluß des Wassers ausgesetzt. Das gewaschene Gut breitet man nach zwei oder drei Tagen an der Luft aus, um den Rückhalt an Kalk in kohlensauren zu verwandeln und läßt es dann, sobald es längere Zeit aufbewahrt werden soll, in Trockenräumen völlig austrocknen. Bisweilen läßt man es dann auch, nach der eigentlichen Behandlung im Aescher, behufs der späteren Verwendung, in schwä-

cherer Kalkmilch von etwa 1 Proc. Kalkgehalt liegen. Diese mehrfache Behandlung mit Kalk erschwert indeß dessen völlige Entfernung durch das spätere Auswaschen bedeutend, so daß es vortheilhafter erscheinen dürfte, statt der Kalkmilch eine dünne Aetzlauge anzuwenden, die sich am leichtesten in der Weise herstellen läßt, daß man, wie dies in den Gerbereien zum Enthaaren der Felle häufig geschieht, ein Gemisch von gelöschtem Kalk und Holzasche mit Wasser auslaugt, und die geklärte dünne Lauge auf die zu reinigenden Rohstoffe einwirken läßt; auch ein Gemisch von 5 Kilogr. calcinirter Soda und 7,5 Kilogr. Aetzkalk wird diesen Zweck der Reinigung von 150 bis 200 Centnern Leimgut völlig erfüllen. In Etablissements, wo die Leimfabrikation mit der Lohgerberei gleichzeitig betrieben wird, läßt man mit Vortheil auf das mit Kalkäscher behandelte Leimgut gebrauchte, alte Lohbrühe in der Weise wirken, daß man dasselbe in einem Trog, der mit gebrauchter Lohbrühe gefüllt ist, einige Stunden unter öfterem Umrühren macerirt. Der Milchsäuregehalt dieser Flüssigkeit begünstigt die Entfernung des Kalkes von dem Leimgut und auf der Oberfläche des letzteren bildet sich ein schwacher Ueberzug von gerbsaurem Leim, welcher beim späteren Verkochen sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und als Klärungsmittel von vorzüglicher Wirkung ist; der Verlust an Leim ist hierbei so gering, daß er dem erzielten, hellen Producte gegenüber nicht in Anschlag gebracht werden kann.

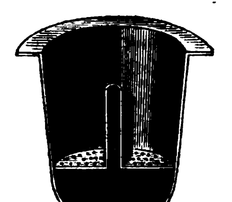
Das Versieden. Die durch die vorgenannten Processe gereinigten, aufgeweichten Rohstoffe werden nun durch Behandlung mit Wasser unter dem Einfluß von Wärme in Leim übergeführt. Die älteste Methode der Leimbereitung ist das Versieden des Leimgutes. Die Einrichtungen hierzu bestehen gewöhnlich in eisernen Kesseln mit directer oder Dampfheizung. Im ersten Falle sind die Kessel oberhalb 0,5 Meter weit, verjüngen sich dann kegelförmig abwärts bis 0,3 Meter. Die ganze Tiefe beträgt 0,4 Meter; die Wandstärke ist am Rande 5 Millimeter, am Boden 1 Centimeter. Um bequem arbeiten zu können, ist der Kessel so eingesetzt, daß der obere Rand etwa 3 Centimeter über der Kesselmauer heraussteht. Der Zug der Rostfeuerung geht in der Höhe des Kesselbodens um den Kessel herum und dann erst in den Schornstein.

Die Füllung des Kessels erfolgt in der Weise, daß man auf dem Boden da, wo er in die Kesselwand übergeht, ein Sieb von Draht- oder Weidengeflecht einlegt. Letztere Siebe sind aus starken Spähnen geflochten, damit sie die Last des Leimgutes besser zu tragen vermögen. Diese Siebe werden zunächst mit einer Lage starken Strohes ziemlich gleichmäßig bedeckt und nun das Leimgut daraufgeschichtet, bis dasselbe den ganzen inneren Kesselraum erfüllt. Ueber dasselbe gießt man sodann möglichst gleichmäßig Flußwasser in einzelnen Portionen, bis der Kessel zum dritten Theil damit gefüllt ist, rührt mittelst eines Scheites die Masse um und drückt das Leimgut möglichst fest zusammen, so daß der Kessel zu dreiviertel des Raumes damit erfüllt ist, und giebt nun Feuer unter denselben. Sobald sich Dämpfe zu bilden anfangen, bedeckt man den Kessel mit einem hölzernen Deckel, der dieselben möglichst zurückhält, damit sie die Leimbildung der oberen, vom Wasser nicht berührten Schichten des Leimgutes bewirken. Nach etwa zweistündigem Kochen schöpft man die Leimlösung von dem Leimgute ab

und gießt frische Mengen Wasser auf, so lange eine von der Leimlösung genommene Probe noch völlig gerinnt; der letzte dünnere Absud wird zur Auflösung neuer Mengen verwendet. Das Prüfungsverfahren selbst wird in der Weise ausgeführt, daß man die Schale eines halben Eies mit der heißen Leimlösung füllt und sie auf kaltes Wasser setzt: gerinnt der Inhalt der schwimmenden Eierschale nach kurzer Zeit zu einer gelatinösen Masse, so sagt man, er »festet« und erkennt darin den Zeitpunkt, wo man den flüssigen Inhalt des Leimkessels entleeren muß, und durch einen mit Stroh möglichst gleichmäßig belegten Spahnkorb filtrirt. Letzterer ist in dem oberen Theile eines vorher ausgewärmten Fasses, oder einer mit Blei ausgeschlagenen Kufe eingeklemmt, und hält die gröberen Verunreinigungen der Flüssigkeit genügend zurück. Nach etwa viermaligem Aufgießen von Wasser werden die Leimlösungen, welche sämmtlich in dasselbe Gefäß filtrirt wurden, gemischt, während der fünfte Aufguß statt des Wassers zur Behandlung neuen Leimgutes verwendet wird. Nach Beendigung der vierten Filtration pflegt man den gemischten Flüssigkeiten behufs deren vollständiger Klärung etwas Alaun zuzusetzen, jedoch muß die Menge, soll der Leim nicht spröde werden und an Bindekraft einbüßen, eine möglichst geringe sein (1 bis 2 Tausendtheile der Flüssigkeit).

Von einzelnen Leimfabrikanten werden zur vollständigen Extraction des Leimgutes Kessel angewendet, Fig. 37, welche mit einem durchlöcherten Metallboden, als Einsatzboden, versehen sind, in dessen Mitte ein Rohr bis ziemlich zur Höhe des Kessels emporsteigt, so daß das unter demselben befindliche Wasser während des Kochens continuirlich emporgeschleudert und über das Leimgut gespritzt wird, wodurch eine innigere Berührung der Flüssigkeit mit dem ersteren und eine schnellere Lösung erzielt wird.

Fig. 37.



Bei einem regelmäßigen und größeren Betriebe läßt sich die soeben besprochene fractionirte Extraction in der Weise ausführen, daß man drei oder vier mit Wasser beschickte Siedekessel anwendet, durch welche man das in einem Korb oder Metallnetz befindliche Leimgut der Reihe nach passiren läßt. Man hängt es in den ersten Kessel und hebt es, sobald die Flüssigkeit damit gesättigt ist, in den zweiten Kessel u. s. w. Jeder Kessel wird nach dem Entleeren der Gallertlösung sogleich wieder mit Wasser gefüllt und die letzte schwache Lösung sofort wieder zum Auskochen der folgenden frischen Beschickung benutzt.

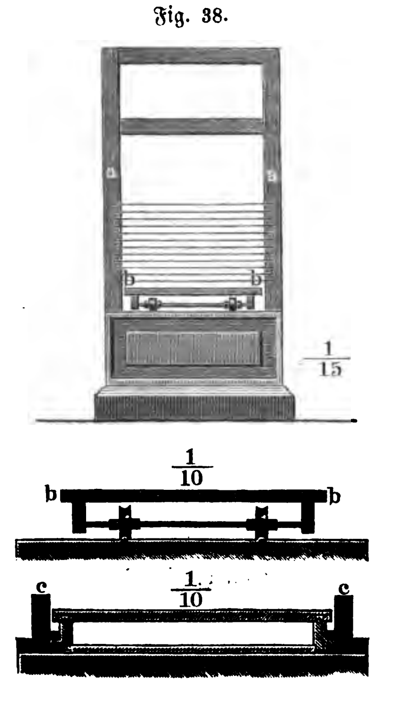
Wendet man statt des obigen Verfahrens direct größere Mengen von Wasser an, so daß man die Extraction des Leimgutes mit einer Abkochung zu erzielen sucht, so ist es nothwendig, daß die Flüssigkeit bis zur Leimconsistenz verdampft werde, wobei eine theilweise Zersetzung, wie sie schon bei der fractionirten Extraction nicht völlig zu umgehen ist, die nächste Folge ist.

Die Schwierigkeit beim Leimsieden liegt demnach darin, daß die bereits gebildete Gallerte sich bei der Temperatur und während der Zeit fortwährend zersetzt, welche der noch unveränderte Theil des Leimgutes zu seiner Umwandlung in Leim unumgänglich nöthig hat. Diese Schwierigkeit kann wohl auf keine

Weise zweckmäßiger umgangen werden, als durch das Sieden mit Dampf. Wenn der Dampfstrom mitten in der Masse des Leimgutes austritt und die nöthige Spannung besitzt, so sind alle Bedingungen gegeben, dieses rasch und vollkommen in Gallertlösung zu verwandeln. Auf der anderen Seite können nur concentrirte Lösungen entstehen, weil kein Ueberschuß an Wasser vorhanden ist; die Lösungen sammeln sich im unteren, der directen Dampfwirkung am wenigsten ausgesetzten Theil des Gefäßes, und können von da jederzeit mittelst des Dampfdruckes, selbst ohne irgend welche Störung des Ganges, leicht abgelassen und aus dem Bereich der zersetzenden Hitze gebracht werden. Auch kann der Dampfkessel bequem zu Nebenvorrichtungen und zum Heizen der Trockenkammern benutzt werden (Knapp, Bd. II).

Das Schneiden des Leimes. Die nach einer oder der anderen Art bereiteten Gallertlösungen werden, nachdem sie in den oben beschriebenen Standgefäßen sich geklärt haben, in Holzkästen gegossen, welche beiläufig 1 Meter lang, 0,3 Meter breit und 0,1 Meter hoch sind; diese werden vor dem Gebrauche rein ausgewaschen und so feucht gelassen, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht an den Wänden haftet; nachdem sie dann möglichst horizontal aufgestellt sind, werden sie bis nahe zum Rande mit der noch warmen Leimlösung gefüllt und dann der Nachtkälte überlassen. Der nach dieser Zeit erstarrte Gallertkörper wird von den Gefäßwänden mit einem Messer getrennt und mit der Hand vom Boden abgehoben, um sodann in 6 bis 7 Theile der Länge nach geschnitten zu werden. Letztere werden sodann durch weitere Spaltung in die Form gebracht, welche der nach dem Trocknen zu erzielenden Leimplatte entspricht. Als Werkzeug dient ein feststehender Rahmen *aa*, Fig. 38, zwischen welchem mehrere Messingdrähte in gleichen Entfernungen horizontal aufgespannt sind, unter welchem ein auf Rollen oder auf Leisten verschiebbarer Schlitten *bb* und *cc* hinbewegt werden kann. Letztere Einrichtung (die Bewegung des Schlittens auf horizontalen in das Holz des Schlittens eingreifenden Leisten) sichert gegen eine seitliche Bewegung oder gegen ein Aufheben desselben. Sobald der Schlitten mit dem darauf liegenden Gallertkörper durch den Rahmen geschoben wird, wird der Gallertkörper in Leimplatten von 0,005 Meter Stärke, 0,25 Meter

Fig. 38.



Länge und 0,15 Meter Breite, deren 12 aus einem Leimblocke hervorgehen, gespalten, so daß die getrockneten Leimplatten später etwa 23 Centimeter lang, 11 Centimeter breit und 2,5 Millimeter dick sind.

Das Trocknen des Leimes. Das Trocknen der Leimplatten findet auf Netzen statt, welche aus Bindfaden von 2 Millimeter Dicke geflochten und auf Rahmen von 1,5 bis 2 Meter Länge und 0,5 Meter Breite mittelst Holznägeln befestigt sind. Auf diesen werden die feuchten Platten, symmetrisch vertheilt, einer Temperatur von 15° bis 25° C. ausgesetzt. Höhere Temperaturen begünstigen die Fäulniß des Leimes, Winterkälte erschwert das Trocknen und begünstigt die Zersetzung des Leimes; feuchte Luft wirkt ebenso, daher alle diejenigen Leimfabrikanten, welchen die Anwendung von künstlich erwärmten Trockenräumen nicht gestattet ist, in ihrer Fabrikation auf die Herbst- und Frühjahrsmonate besonders angewiesen sind. Abgesehen von dem Mehraufwand an Zeit- und Arbeitskräften, welche das häufige Umlegen und Translociren der Leimhorden beim Eintritt wechselnder Witterungsverhältnisse beansprucht, verliert der langsam und unter ungünstigen Umständen getrocknete Leim leicht seine Form, er wird krumm und ungleich, trübe und unansehnlich, und fixirt, je länger er liegt, in um so größeren Mengen die mechanisch auf ihn niedergeschlagenen Staubmassen, die bei eintretendem Luftzuge, wie er dem Leimtrocknen günstig ist, die Luft durchziehen. Das Product des an der Luft getrockneten Leimes bleibt ein unsicheres und somit unterliegt es keinem Zweifel, daß zumal da, wo der Betrieb mittelst Dampf ausgeführt wird, die Verwendung der abziehenden Dämpfe zur Erwärmung gut ventilirter Trockenräume, in welchen bei möglichster Räumersparniß große Massen Leim auf einmal und unter den günstigsten Umständen getrocknet werden können, sich um so mehr rentirt, als mit Einführung derselben sich jeder Leimfabrikant von den äußeren Temperaturverhältnissen unabhängig macht und sich in den Stand gesetzt sieht, die Leimfabrikation während des ganzen Winters zu betreiben.

Die Trockenräume. Die Trockenräume sind 2 bis 3 Meter hohe, 10 bis 15 Meter lange und breite, mit Holz möglichst ausgekleidete Säle, welche, nicht allzuweit von dem Dampfkessel, den abziehenden Dämpfen durch eine dem letzteren zugeneigte Röhrenleitung, welche an den Wänden und in dem unteren Raume des Locals circulirt, den Durchgang gestatten, so daß das verdichtete Wasser bequem nach dem Dampfkessel zurückfließen kann. Parallel mit den Heizröhren und womöglich von denselben umschlossen münden am Fußboden Luftzüge ein, welche durch Schieber oder Klappen beliebig geöffnet oder geschlossen werden können; letztere entsprechen einer ebenso großen Anzahl in der Decke oder dem Gesimse der Trockenräume angebrachter Abzugsöffnungen, durch welche die von unten eintretende, im Innern des Raumes erwärmte und mit von den Leimplatten herrührender Feuchtigkeit gesättigte Luft entweichen kann. Die Leimhorden sind auf dicht übereinander liegenden Lattengerüsten so aufgestellt, daß Spielraum genug für Deplacirung der ersteren geboten bleibt, ohne jedoch an benutzbarem Raume zu viel einzubüßen. Es liegt sehr nahe, daß die dem Fußboden zunächstliegenden Horden durch die eintretende trockene Luft am schnellsten austrocknen, so daß nach

44

je 18 bis 24 Stunden dieselben entfernt und die oberen an ihre Stelle gesetzt werden können, um neuen Platz zu machen. Auch leuchtet von selbst ein, daß mit zunehmender Luftwärme die Dampfheizung geschwächt, schließlich unterlassen werden kann, so daß, wenn die äußere Lufttemperatur eine Höhe von 15° bis 20° C. erreicht hat, die Trocknung des Leimes bei völlig geöffneten Luftzügen von Statten geht. Die günstigste Lage für Trockenkammern bleibt die Nordseite, wo dann die Leimfabrikation im mittleren Deutschland bis gegen Ende Juni fortdauern und Anfang September von Neuem beginnen kann, so daß, mit geringen Unterbrechungen, nur zwei Monate des Jahres der Leimfabrikation entgehen, welche Zeit der Fabrikant zu Reparaturarbeiten und Neubauten verwenden kann. Die getrockneten Leimtafeln werden, nachdem sie den nöthigen Grad der Trockenheit erreicht, nochmals mit lauem Wasser schwach befeuchtet und dann von Neuem getrocknet, um dem Leim mehr Glanz und dadurch ein besseres Aussehen zu verleihen.

Durch E. Tucker ist in neuerer Zeit ein Verfahren zum Abdampfen und Trocknen des Leimes beschrieben worden, aus welchem als wesentlich hervorgehoben zu werden verdient: Man läßt die genügend concentrirte Leimlösung in einen Kessel fließen, welcher so angeordnet ist, daß die Lösung darin heiß bleibt. Ueber diesem Kessel ist eine hohle Metallwalze so angebracht, daß sie um ihre horizontale Axe gedreht werden kann und mehr oder weniger tief in die Leimlösung eintaucht. Die Walze ist durch Wasserdampf geheizt. Indem dieselbe langsam umgedreht wird, nimmt sie ununterbrochen eine Schicht Leimlösung mit in die Höhe, welche durch die heiße Walzenfläche ausgetrocknet wird und dadurch, bevor die betreffende Stelle der Walze wieder in die Flüssigkeit eintaucht, eine solche Consistenz erlangt, daß sie als endloses Blatt davon abgelöst werden kann. Dieses Blatt läßt sich in verschiedener Dicke erhalten, je nachdem die Leimlösung mehr oder weniger concentrirt ist, je nachdem die Walze sich langsamer oder schneller bewegt. Das von der Walze abgelöste Blatt ist noch weich und biegsam, die durch Zerschneiden desselben gebildeten kleinen Blätter müssen daher noch auf Bindfadennetzen getrocknet werden.

45 **Leim aus Lederabschnitzeln.** In neuerer Zeit sind mehrfache Vorschläge zur Verwendung der Abfälle von Lohleder aus Schuhmacher- und Riemerwerkstätten zur Leimfabrikation gemacht worden, welche darauf hinausgehen, dem ersteren durch Behandlung mit Aetznatronlauge von 1,025 specif. Gewicht (= 2 Proc. Natronhydrat) die Gerbsäure zu entziehen, indem man sie 8 bis 12 Stunden lang damit in Berührung läßt. Die durch Durchseihen oder Auspressen oder mit Hülfe des Centrifugalapparates von den entgerbstofften Abschnitzeln getrennte Flüssigkeit wird mit Essig oder Salzsäure neutralisirt, um die Gerbsäure frei zu machen, worauf sie wieder zum Gerben benutzt werden kann (?). Um den Abschnitzeln die Gerbsäure vollständig zu entziehen, was für die nachherige Leimbereitung nothwendig ist, müssen sie nochmals mit schwächerer Natronlauge behandelt werden. Dann wäscht man sie gut mit Wasser, legt sie 24 Stunden lang in ganz verdünnte Salzsäure (1 bis 2 Proc.) und wäscht sie endlich vollständig mit Wasser, worauf sie auf gewöhnliche Weise auf Leim verarbeitet werden können.

Knochenleim. Die Vorurtheile, welche sich noch immer gegen den mittelst Säureextraction erhaltenen Knochenleim unter dem gewerbtreibenden Publicum erhielten, fanden ihren Grund in der Anwendung zu concentrirter Säurelösungen zur Extraction der Kalksalze aus der Knochensubstanz (s. Phosphorfabrikation). 46

Durch die Anwendung einer Salzsäure von 7° B. bei mittleren Temperaturgraden und nachheriger völliger Neutralisation mit Kalkwasser, nicht aber Kalkmilch, ist wohl eine Zersetzung der Leimsubstanz in so hohem Grade nicht zu befürchten, daß durch dieselbe eine Verminderung des ganzen Productes resultirte. Weit größer gestaltet sich der Nachtheil, welcher dem Fabrikanten durch zu langes Sieden der Leimsubstanz erwächst, und mit Recht wird deshalb jetzt von allen Seiten das Behandeln der Leimsubstanz mittelst Dampf als ein Fortschritt in der Leimfabrikation erkannt.

Indem wir uns somit auf die Extractionsmethode der Knochen mit Salzsäure, wie sie oben erwähnt wurde, beziehen, theilen wir nur noch das von Gentele in neuester Zeit geschilderte verbesserte Verfahren der Knochenleimfabrikation mit. Es kann hier bloß die Darstellung der Gallerte bis zu ihrem Zerschneiden in Tafeln zur Sprache kommen, weil von da an diese Fabrikation mit dem gewöhnlichen Leimfabrikationsverfahren übereinstimmt. Die vollkommen oder nur theilweise getrocknete Knochensubstanz (der Knorpel) wird in einen hohen, nach unten etwas weiteren Bottich gefüllt, welcher einen oder mehrere Senkböden enthält, mit einem gut schließenden Deckel und am Boden mit einer Abzugsöffnung versehen ist. Die Knochensubstanz wird auf dem aus einem Lattengitter bestehenden Senkboden ausgebreitet. Durch eine passende Oeffnung im Deckel wird aus einem Dampfkessel Dampf in den Bottich geleitet, dessen sich nicht verdichtender Antheil aus einer Oeffnung entweicht, die etwa 8 Centimeter über dem Boden des Bottichs angebracht ist. Kurze Zeit nach dem Einströmen des Dampfes läuft ein Strom flüssiger Gallerte aus dem Abzugsrohre, die gewöhnlich so concentrirt ist, daß sie sogleich in die Kästen ausgegossen werden kann, worin sie zu den Blöcken erstarrt, aus denen die Leimtafeln geschnitten werden. Kommt nach einigen Stunden dünne Gallerte, so öffnet man den Bottich und bringt die aufgequollenen Leimklumpen mit der nicht genügend concentrirten Gallerte in einen kupfernen Kessel, um sie unter Kochen und Umrühren vollends aufzulösen.

Nachdem die Flüssigkeit die gehörige Consistenz erreicht, gießt man sie in Formen und verfährt, wie oben bei der Leimfabrikation besprochen wurde.

Der in den Membranen der Knorpelsubstanz noch vorhandene phosphorsaure Kalk ertheilt dem Knochenleim ein trübes, oft milchiges Ansehen, welches sehr oft durch Zusatz von Bleiweiß, Kreide oder Gips vermehrt wird und dann dem Leime den Namen Patentleim ertheilt. Vorhandener Aetzkalk wirkt zwar, wie die Erfahrung lehrt, etwas leichter lösend auf die Leimsubstanz ein, doch ist dabei wohl auch eine theilweise Leimzersetzung zu befürchten, und nicht mit Unrecht läßt man daher die aufgeweichten Knorpel lieber trocknen und bewirkt so die Bildung von kohlensaurem Kalk, ehe man die Verarbeitung derselben auf Knochenleim vornimmt.

47 **Flüssiger Leim.** Die schon im Eingang besprochene Eigenschaft der concentrirten Essigsäure und der verdünnten Salpetersäure, der Gelatine die Eigenschaft zu erstarren zu benehmen, ohne deshalb die Klebkraft derselben aufzuheben, hat zur Darstellung und fabrikmäßigen Gewinnung des flüssigen Leimes Veranlassung gegeben, worüber von Dumoulin die ersten Vorschriften vorliegen. Nach Dumoulin wird der flüssige und unveränderliche Leim (colle liquide et inalterable) bereitet, indem man 1 Kilogr. kölnischen Leim im Wasserbade in 1 Liter Wasser auflöst und dann nach beendigter Lösung nach und nach 200 Gramm Salpetersäure von 36° B. hinzusetzt. Es erfolgt Aufbrausen und Entwickelung von salpetrigsaurem Gas, worauf, nachdem alle Salpetersäure zugesetzt ist, man das Gefäß erkalten läßt. — Die von v. Fehling ausgeführten Analysen verschiedener Sorten flüssigen Dampfleimes, dessen bessere Sorten erst bei gelindem Erwärmen durch Einsetzen der Gläser in heißes Wasser flüssig werden, dessen geringere Sorten aber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ergeben folgende Resultate:

Sogenannter russischer Leim, welcher weiß, undurchsichtig wie der russische Leim und bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest ist, enthält:

35,6 Proc. trockene Leimsubstanz,
4,1 » Asche (hauptsächlich schwefelsaures Bleioxyd),
1,4 » Salpetersäurehydrat,
58,9 » Wasser.

Zu seiner Nachahmung werden 100 Theile kölnischer Leim in 100 bis 110 Theilen warmem Wasser aufgeweicht und dann 5,5 bis 6 Theile einfaches Scheidewasser nach und nach zugemischt, worauf man, zur Ertheilung der weißen Farbe, 6 Theile fein geriebenes, schwefelsaures Bleioxyd hinzusetzt.

Heller Dampfleim enthält:

27,0 Proc. trockenen Leim,
1,9 » Asche,
2,5 » Salpetersäurehydrat,
68,6 » Wasser

und wird dargestellt, indem man 100 Theile Kölner Leim mit 200 Theilen Wasser vermischt und 1,2 Theile Scheidewasser zusetzt.

Dunkler Dampfleim enthält:

35,5 Proc. trockenen Leim,
3,5 » Salpetersäurehydrat,
61,0 » Wasser,

und kann aus 100 Theilen festen Leim, 140 Theilen Wasser und 16 Theilen Scheidewasser erhalten werden. Dieser flüssige Leim zeigt beim Leimen eine größere Festigkeit, als der nach Dumoulins Vorschrift bereitete. Einen noch vorzüglicheren flüssigen Leim, als der ist, welchen man durch Behandlung festen Leimes mittelst Salpetersäure erhält, gewinnt man, indem man wasserhelle Gelatine oder guten Kölner Leim im Wasserbade mit einer gleichen Quantität starkem Essig, ein Viertheil Alkohol und ein klein wenig Alaun auflöst. Unter dem Einfluß des Essigs behält dieser Leim auch im kalten Zustande seine flüssige Form

bei. Er ist sehr bequem durch seine leichte Verwendung und vorzügliche Haltbarkeit, und wird zumal von Fabrikanten falscher Perlen, sowie zum Festkitten von Perlmutter, Horn u. s. w. auf Holz und Metall verwendet.

Leimsorten. Ueber die im französischen Handel vorkommenden Leimsorten 48 liefert Wieck folgendes Verzeichniß:

1. Weißer, durchscheinender Leim (grenetine) von Grenet in Rouen aus den Häuten junger Thiere und ungetrockneten Kalbsknorpeln gewonnen, kommt im Handel in ganz dünnen Blättern vor, die biegsam und glänzend sind und die Merkmale der Netze an sich tragen, über welche der zu trocknende Leim gebreitet wurde. Er dient zur Bereitung genießbarer Gelées, zur Appretur weißer Gewebe und zur Klärung der Weine, zu welchem Zwecke er sich so gut wie Eiweiß oder Hausenblase eignet.

2. Klarer Leim oder Herzogsleim (colle de duché) ist nur wenig gefärbt, sehr fest und von sehnigem Bruch. Er ist ein Leim ersten Sudes, fester als alle anderen im Handel vorkommenden, dient vornehmlich den Buchbindern, Zimmermalern, Kunsttischlern, überhaupt zu allen Zusammenfügungen, die eine große Festigkeit besitzen sollen.

3. Knochenleim oder Gelatine durch Extraction der Knochen mittelst Salzsäure gewonnen, wird in gleichen Rang mit dem aus Pergament und dünnen Häuten bereiteten Leim gestellt, und dient zu genießbaren Gelées, zur Appretur der Stoffe, zum Leimen des Papiers und zu allen, beim Herzogsleim erwähnten technischen Verwendungen. Seit einiger Zeit benutzt man ihn auch zur Bereitung künstlichen Schildpatts, Steinpappe und Stucks (mit einer Knochenleimlösung verrührter Gips).

4. Flandrischer Leim, blaßgelb, sehr dünn und ziemlich durchsichtig, kommt in sehr dünnen Blättern, die an den Kanten ausgezackt sind, was vom Anhängen an die Netze herrührt, in den Handel. Man verwendet ihn gewöhnlich zur ordinären Appretur der Stoffe und zur Temperamalerei.

5. Holländischer Leim hat dieselben Eigenschaften und Verwendungen wie Nr. 4, zeigt aber außerdem noch eine schön gelbe Farbe, die im Handel gesucht wird.

6. Englischer Leim, tiefer gefärbt als die vorhergehenden Sorten, wird in ziemlich dicken, viereckigen und etwas trüben Blättern verkauft.

7. Leim von Givet, durchsichtig, röthlich, zerbrechlich und von glattem Bruch, ist eine der Gattungen, die um ihres billigen Preises willen den meisten Verbrauch finden. Ein längeres Kochen in Wasser schadet ihm und benimmt ihm einen Theil seiner Bindekraft. Er ist in kaltem Wasser fast ganz löslich.

8. Pariser oder Hutmacherleim ist die schlechteste Gattung. Er ist sehr braun, undurchsichtig, fast immer weich und feucht. Seine Lösung verbreitet einen sehr unangenehmen Geruch. Man verwendet ihn nur in der Hutmacherei; da er die Feuchtigkeit sehr an sich hält, so verleiht er dem Filz eine angemessene Weichheit.

9. Gewöhnlicher Knochenleim, durch Extraction der Knochen im Papiniaschen Topfe dargestellt, ist hygroskopisch, weich, zersetzt sich sehr schnell und besitzt eine geringe Klebkraft.

10. Wannenleim ist ein Tischlerleim, den man in kleinen Wannen gerinnen läßt und in der Form an die Maler und Kaufleute versendet. Im Sommer verdirbt dieser Leim sehr schnell. Um seine Zersetzung zu hindern, mischt man ihm ein wenig Alaun bei.

11. Flüssiger Leim (siehe oben).

12. Mundleim ist ein Präparat von Knochengallerte, mit einigen Tropfen Citronenöl und etwas Zucker versetzt, um seinen Geschmack angenehmer zu machen. Er wird in kleinen rechtwinkligen Tafeln verkauft.

Obgleich die guten Leimsorten, z. B. der feine weiße Knochenleim, den ordinären Elsaßer Leim, den deutschen Leim, den Givet und andere um mehr als das Gleiche im Preise übersteigen, so ist doch erwiesen, daß die billigeren Gattungen in der Wirklichkeit theurer sind, als die höher im Preise stehenden. Wenn man z. B. 1 Kilogramm feinen Knochenleim zum Preise von 1 Fr. 90 Cent. mit 1 Kilogramm deutschen Leim, der nur 1 Fr. 30 Cent. kostet, vergleicht, so findet man, daß ersterer durch eine 24stündige Maceration in kaltem Wasser 10 Kilogramm Gallerte giebt, während der andere nur 6 Kilogramm liefert. Die Gallerte des ersten Leimes kostet also nur 19 Fr. pro 100 Kilogramm, während die andere auf 21 Fr. 66 Cent. zu stehen kommt, woraus sich ein Unterschied von 14 Procent zu Gunsten der ersten Gattung herausstellt.

49 **Fischleim.** Die Schwimmblase mehrerer Fische aus der Familie der Störfische (Sturioni) findet unter dem Namen Hausenblase (Ichthyocolla, colla piscium) sehr verbreitete Verwendung. Die Fische, von welchen man die Hausenblase gewinnt, sind Meer- und Flußbewohner, und unter ihnen sind es vorzüglich folgende:

der gemeine Stör (Acipenser sturio L.), blaugrau, 6 bis 18 Fuß lang, 100 bis 1000 Pfund schwer; in allen europäischen Meeren (auch in den Lagunen von Venedig), in der Nord- und Ostsee, von wo er in die Elbe bis Magdeburg, in die Weser bis Hameln kommt; in der Donau geht er bis Ulm hinauf;

der Esther oder Ossate der Russen (A. Güldenstädtii), 5 Fuß lang, findet sich im caspischen und schwarzen Meer und in den einmündenden Flüssen;

der Hausen, Bieluge der Russen (A. huso), 5 bis 24 Fuß lang, 45 bis 400 Pfd. schwer, liefert $^1/_{10}$ Pfd. Hausenblase; kommt im caspischen und schwarzen Meere vor und wird vorzüglich in der Wolga gefangen;

der kleine Stör (A. Ruthenus), 2 bis 3 Fuß lang, 15 bis 25 Pfd. schwer, findet sich im caspischen und schwarzen Meere und im arctischen Ocean und ist später in mehrere Binnenseen verpflanzt; er ist der verbreitetste der Störe.

Zur Gewinnung der Hausenblase weicht man die Schwimmblase dieser Fische in Wasser ein, bis sich die äußere Haut von der inneren trennen läßt, wäscht sie aus und legt sie zum Trocknen an die Luft, aber so, daß die innere, silberweiße Membran nach oben kommt, dann bringt man sie als

1. Blätterhausenblase,

2. Ringel- oder Klammerhausenblase in Form von Ringen oder Hufeisen,

3. Bücherhausenblase in mehrfach in einander gefalteten Blättern in den Handel.

Die Güte derselben wird vorzüglich durch ihre Farbe, durch ihre irisirenden Eigenschaften beim durchscheinenden Lichte, und durch ihre gänzliche Auflöslichkeit in kochendem Wasser bestimmt, nachdem sie vorher in kaltem Wasser erweicht ist. Gießt man ihre Lösung in eine säurehaltige Flüssigkeit, so gerinnt sie in langen Fäden, welche dann wie ein Netz die in der Flüssigkeit enthaltenen Schleimtheile einschließen und abscheiden. John fand in der Hausenblase 70 Proc. leimgebende Substanz, 2,5 Proc. unlösliche Theile und 7 Proc. Wasser; der Rest besteht aus anderen organischen Stoffen und Salzen.

Die Verwendung des Fischleimes als Bindemittel beschränkt sich mit der fortschreitenden Vervollkommnung der Leimindustrie immer mehr, so daß er nur noch untergeordnet zur Appretur von Seide und zum Klären gegohrener Flüssigkeiten (des Weines oder Bieres) gebraucht, aber auch hier, sowie bei der Darstellung von Gelées, zur Nachahmung ächter Perlen, zur Bereitung des englischen Pflasters u. s. w. durch die besseren Gelatinesorten verdrängt wird.

Elastischer Leim. In neuerer Zeit ist von Lallemin ein Verfahren bekannt gemacht worden, Leim durch Vermischung mit Glycerin elastisch und haltbar zu machen. Man läßt zu diesem Zwecke Tischlerleim in Wasser erweichen und zergehen, und erwärmt im Wasserbade so lange, bis das Gemisch ganz dick wird, worauf man das gleiche Gewicht des verwendeten Leimes an Glycerin zusetzt, das Gemisch gut umrührt und bis zur Verdunstung des Wassers erhitzt. Nach dem Ausgießen der Masse in Formen oder auf Marmorplatten erstarrt dieselbe zu einer elastischen Substanz, welche zur Anfertigung von Schwärzwalzen für Buchdrucker, von Stempeln und zum Abformen von Gegenständen für die Galvanoplastik empfohlen wird. 50

Künstliches Elfenbein. Mayall empfiehlt zur Anfertigung desselben für photographische Zwecke Leim- oder Gelatinefolien in gewöhnlichem Zustande in ein Bad von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde zu tauchen und längere Zeit, behufs der Verbindung des Leims mit der Thonerde, darin liegen zu lassen. Man nimmt sie dann heraus und läßt sie trocken und hart werden, worauf man sie nach dem beim Poliren des Elfenbeins angewendeten Verfahren weiter zurichtet und polirt. Ebenso soll eine Mischung von Knochenmehl und Leim oder Eiweiß, zu gleichen Theilen angewendet, und durch Walzen oder Pressen in die geeignete Form gebracht, das Elfenbein ersetzen. 51



Die Fabrikation der Ammoniaksalze.

52 Ueberall, wo bei der Verwerthung thierischer Abfälle zu irgend welchem technischen Zwecke eine Verkohlung der letzteren stattfindet, haben wir es mit Ammoniakquellen zu thun und in allen mit dem Verkohlungsproceß thierischer Stoffe sich beschäftigenden Etablissements wird die Darstellung der Ammoniaksalze als ein oft wenig willkommener Nebenzweig betrieben.

Außer diesen Ammoniakquellen untergeordneterer Art treten uns in den Verkohlungsgasen der Steinkohlen, der Braunkohlen, des Torfes, Ammoniakströme im reichlichsten Maße entgegen.

Die Methoden, welche sich die Fixirung des in den flüssigen und gasförmigen Verkohlungsproducten der fossilen Brennstoffe enthaltenen Ammoniaks zur Aufgabe machen, drängen an Bedeutung und Zahl diejenigen, welche den Verkohlungsproceß thierischer Abfälle im Auge haben, so sehr in den Hintergrund, daß eine Besprechung der Fabrikationsmethoden der Ammoniakverbindungen nur mit Herbeiziehung der Gas- und Coaksfabrikation noch hervorragendes Interesse bieten kann.

Aus diesem Grunde werden in Folgendem zunächst zur Ergänzung der vorher besprochenen Industriezweige: der Blutlaugensalz- und Phosphorfabrikation, die Methoden besprochen werden, welche zur Erzielung von Ammoniak unter gleichzeitiger Ausübung beider gehandhabt werden, und an diese sich dann anhangsweise die Fabrikation der Ammoniaksalze bei dem Verkohlungsprocesse anreihen.

I. Fabrikation der Ammoniaksalze aus thierischen Abfällen.

53 Der bis jetzt gebräuchlichsten Methode, die Verkohlung der zur Blutlaugensalzfabrikation verwendeten thierischen Abfälle zu bewerkstelligen, ist schon in der Einleitung zu dem Blutlaugensalzbildungsproceß in so ausführlicher Weise Erwähnung geschehen, daß hier nur noch die Verwerthung der Destillationsproducte und unter diesen hauptsächlich der ammoniakalischen Flüssigkeiten und des rohen, festen kohlensauren Ammoniaks zu besprechen übrig bleibt.

Aus dem über die Fabrikation des Blutlaugensalzes Mitgetheilten erhellt zur Genüge, daß der Fabrikant selbst unter Anwendung der trockensten Rohmaterialien zum Schmelzproceß, liegt es ihm daran, eine gewisse Sicherheit in das ganze Schmelzverfahren zu bringen, des Verkohlungsprocesses sich nie entschlagen kann. Während ihm bei Verwendung thierischer Kohle zum Schmelzproceß der ganze Stickstoff derselben in dem zu erzielenden Blutlaugensalze auch dann noch garantirt ist, wenn er, wie dies doch nur zu häufig der Fall, mit wenig geübten Arbeitern oder mit nicht ganz normal construirten Ofeneinrichtungen operirt, sieht er sich bei Anwendung der Rohstoffe genöthigt, die Schmelzarbeit auf das Ge-

naueste zu überwachen und kann, da ja nach Art der Schmelzung und deren Verlauf immer andere Resultate hervorgehen müssen, sich nur schwer eine Calculation machen.

Die bei der Verkohlung resultirenden ammoniakalischen Flüssigkeiten, wie sie sich in dem Condensator *e* hinter den Verkohlungsgefäßen (Fig. 1) absetzen, werden zeitweilig und um so häufiger abgelassen, je feuchter die Rohmaterialien angewendet wurden.

Die Mengen der in der Flüssigkeit gelösten flüchtigen Ammoniakverbindungen sind sehr variirend, je nach der Temperatur, bei welcher ihre Condensation stattfindet, und je nach der Qualität der Rohmaterialien.

Die über dem Hirschhornspiritus, so heißt dieses Theerwasser, abgeschiedene Theermasse wird durch Abschöpfen getrennt und entweder zur Darstellung des Oleum animale Dippelii (Dippels Thieröl) durch Destillation in Glasretorten verwendet, oder für sich hin und wieder als Oleum cornu cervi (Hirschhornöl, Franzosenöl) verkauft, oder endlich mit dem Brennmaterial gemischt unter den Verkohlungskesseln verbrannt. Sie hinterläßt bei ihrer Destillation eine Asphaltmasse, welche in Leinöl gelöst oder für sich geschmolzen zum Anstrich auf Eisen, Stein und Holz verwendet wird.

Das ammoniakalische Theerwasser, hauptsächlich kohlensaures Ammoniak in Lösung enthaltend, kann für sich mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirt werden, wobei sich dann gewöhnlich der suspendirte oder gelöste Theer in lockeren, schwammigen Flocken auf der Oberfläche der Salzlösungen abscheidet. Aus letzteren werden dann durch Krystallisation die festen Salze gewonnen und durch Sublimation oder Umkrystallisiren auf reinere Ammoniaksalze verarbeitet.

In Phosphor- und Knochenleimfabriken, sofern diese neben der Blutlaugensalzfabrikation bestehen, werden sie entweder zur Abscheidung des in Salzsäure gelösten phosphorsauren Kalkes oder zur Verwerthung der bei der Abscheidung des letzteren durch Aetzkalk erzielten Chlorcalciumlösung verwendet.

Verfahren nach Gentele. Gentele hat in neuester Zeit *) auf diese Umsetzungsprocesse, wie sie in den Etablissements, wo man Phosphor und Blutlaugensalz gleichzeitig fabricirt, schon lange gehandhabt werden, aufmerksam gemacht und in denselben ein treffliches Mittel der vollständigsten Ausbeutung der Knochen unter Beseitigung des Brennprocesses kennen gelehrt. 54

Durch Extraction frischer, gereinigter Knochen mit verdünnter Salzsäure resultirt, wie oben ausführlich erörtert worden, eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk und Chlorcalcium, welche nun entweder für sich in Thonpfannen mit Oberfeuerung concentrirt werden, oder durch Neutralisationsmittel wieder in unlöslichen neutralen phosphorsauren Kalk übergeführt werden kann. Letzterer Umwandlungsproceß kann unter gleichzeitiger Benutzung der Auflösung des rohen kohlensauren Ammoniaks in zweifacher Weise bewerkstelligt werden:

1. Man fügt von dieser so lange zu der salzsauren Knochenlösung, bis schwach alkalische Reaction der Flüssigkeit eingetreten ist; dabei scheidet sich unter

*) Dingler, Bd. CXLIV, S. 190.



Entwickelung von Kohlensäure ein bräunlicher Niederschlag von phosphorsaurem Kalk ab, während Chlorammonium (Salmiak) in Lösung bleibt, nach der Formel:

$$2\,CaCl + (CaO.2HO.PO_5) + 2\,NH_4O\,CO_2$$
$$= 2\,NH_4Cl + 2\,HO + (3\,CaO.PO_5) + 2\,CO_2.$$

Die über dem sich in schleimigen Flocken abscheidenden Niederschlage stehende Salmiaklösung ist wasserhell, aber sehr verdünnt und führt bei ihrer Verdampfung einige später zu erwähnende Uebelstände mit sich, welche durch das zweite Verfahren gänzlich gehoben werden.

2. Man setzt zu der salzsauren Knochenlösung möglichst fein vertheilte Kalkmilch so lange unter lebhaftem Umrühren mit einem großen Holzspatel, bis die über dem sich abscheidenden Niederschlage von neutralem phosphorsauren Kalk befindliche Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt und eine abfiltrirte Probe derselben mit Aetzammoniak nur noch einen schwachen Niederschlag giebt, vermeidet aber jeden Ueberschuß von Kalk. Hierbei resultirt eine Lösung von Chlorcalcium und ein Niederschlag von neutralem phosphorsauren Kalk nach der Formel:

$$CaCl + (CaO.2HO.PO_5) + 2(CaO\,HO) = CaCl + 2HO + (3\,CaO.PO_5).$$

Ein Ueberschuß von Kalkmilch vermehrt unnöthiger Weise den Niederschlag, verunreinigt ihn und macht seine Anwendung zur Phosphorfabrikation in Folge des mit seiner Zersetzung verbundenen Mehraufwandes von Schwefelsäure schwierig, oft unmöglich (siehe oben S. 98).

Die nach 1 erhaltene Salmiaklösung ist sehr verdünnt und läßt sich in eisernen Pfannen nur sehr schwierig concentriren. Man beobachtet nämlich während des Verdampfungsprocesses solcher schwachen Salmiaklösungen in eisernen Schalen eine fortwährende Ammoniakentwickelung unter gleichzeitiger Lösung eines äquivalenten Antheils von Eisen. Die erhaltene Lauge bildet eine Doppelsalzlösung von Eisenchlorürchlorammonium, aus welcher sich die letzten Antheile Eisenoxydul nur sehr schwierig entfernen lassen und durch dessen Eisengehalt stets eisenhaltiger Salmiak bei der späteren Sublimation resultirt.

Aus dem Grunde empfiehlt Gentele, die nach 2 erhaltenen Chlorcalciumlaugen zu concentriren. Letztere greifen während ihrer Verdampfung die Eisenschalen nicht an und werden daher, nachdem sie mit 10° B. von den Präcipitationsgefäßen abgezogen worden sind, in eisernen Kesseln auf 20° B. verdampft und noch heiß mit dem Hirschhornspiritus bis zur völligen Abscheidung des kohlensauren Kalkes versetzt. Geschieht dieser Umsetzungsproceß in der Kälte, so bleibt ein Theil des Kalkes in Lösung und verunreinigt den Salmiak.

Die durch Fällung des phosphorsauren Kalkes aus der salzsauren Knochenlösung resultirenden Niederschläge müssen auf den Präcipitationsgefäßen durch fleißiges Auswaschen von den anhängenden löslichen Salztheilen möglichst befreit werden; was in der Weise bewerkstelligt wird, daß man, nachdem die ersten klaren Laugen durch Heber abgezogen, oder durch an den Gefäßen angebrachte über einander stehende Holzhähne abgelassen worden sind, den dünnen Brei von phosphorsaurem Kalk mit seinem gleichen Volumen Wasser nahezu übergießt, gut umrührt und nun die milchige Flüssigkeit 12 bis 20 Stunden sich selbst überläßt;

der Kalkniederschlag setzt sich in dieser Zeit völlig ab und die darüberstehende verdünnte Lauge wird zu den Abdampfpfannen gebracht; durch ein wiederholtes Auswaschen in dieser Weise, bis die abgezogene Flüssigkeit am Aräometer 0° zeigt, wird der phosphorsaure Kalk rein, während die schwächsten Laugen zu dem Auslaugen frischer Knochen mit Salzsäure gemischt verwendet werden.

Der völlig ausgelaugte Kalkbrei wird am besten in Bottichen von porösem Sandstein gebracht, in welchen er nach und nach zu einer plastischen Masse erstarrt, welche an der Luft getrocknet und durch Calcination für die Zersetzung mit Schwefelsäure vorbereitet wird.

Bei der Zersetzung der durch Verdampfung auf 20° B. gebrachten Chlorcalciumlauge mittelst Hirschhornspiritus resultirt gewöhnlich zunächst ein dicker Niederschlag, der sich aber, wenn die Fällung in der Wärme vorgenommen oder — was noch besser ist — die ganze Masse durch eingeleiteten Wasserdampf zum Kochen gebracht wurde, als krystallinischer kohlensaurer Kalk sehr leicht zu Boden setzt und wie der abgeschiedene phosphorsaure Kalk auf dem Präcipitationsgefäße mit Wasser ausgelaugt und dann weggeworfen wird.

Die hierbei resultirenden verdünnten Salmiaklösungen werden am besten bei Seite gestellt und zur Auslaugung neuer Niederschläge verwendet. — Hinsichtlich des Verdampfungsprocesses der concentrirten Salmiaklösungen, wie sie von dem Niederschlage des kohlensauren Kalkes zuerst abgezogen werden, gilt die Vorschrift, dieselben in eisernen Schalen unter lebhaftem Kochen möglichst schnell einzudampfen, bis einige Tropfen, auf einen kalten Stein gebracht, beim Erkalten Krystalle absetzen; ihnen sodann einige Löffel voll gepulvertes rohes kohlensaures Ammoniak und einige Pfund thierische Kohle in Pulverform zuzusetzen und sie dann noch kochend durch einen leinenen Spitzbeutel in das Krystallisationsgefäß zu filtriren. Der Zusatz des Ammoniaks hat den Zweck, das gelöste Eisen abzuscheiden, während das Kohlenpulver den Farbstoff noch etwa anhängender Theertheile zurückhält, sowie dem ganzen Rückstande ein mehr sandiges, Flüssigkeiten schnell den Durchgang gestattendes Gefüge ertheilt. Die auf dem Filtrirbeutel zurückbleibende Thierkohle, gemischt mit dem Eisenoxydulniederschlage, wird, nachdem sie ausgewaschen und die Waschflüssigkeit zu den vorher erwähnten geschüttet worden, getrocknet und zur Blutlaugensalzfabrikation mit Vortheil verwendet.

Verwerthung der Gipsrückstände von der Phosphorfabrikation bei der Fabrikation der Ammoniaksalze. 55 Wo, wie dies im Vorhergehenden angenommen wurde, die Extraction von Knochen in Salzsäure nicht ausgeführt wird, sondern wo die Knochen direct gebrannt, gepulvert, dann mit Schwefelsäure behandelt werden, da bilden die bei diesem Zersetzungsproceß (siehe Phosphorfabrikation) zurückbleibenden Gipsmengen ein bis jetzt noch nicht genug geschätztes Mittel zur Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks im Hirschhornspiritus behufs der Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak und dessen spätere Umsetzung in Salmiak. So sehr man bisweilen gegen die Anwendung des Gipses zur schwefelsauren Ammoniakbildung gesprochen hat, so wenig dürfte gerade hier davon völlig abzusehen sein. Es ist nicht zu leugnen, daß das Pulvern und Beuteln des rohen, ungebrannten Gipses Kräfte und Materialaufwand beansprucht und derselbe nur

in großem Ueberschuß zugesetzt völlige Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks bedingt, also das Verfahren vertheuert. Aus dem Grunde möchte auch seine Anwendung nur in den wenigsten Salkmiakfabriken Gebrauch finden.

Ein anderes Verhältniß findet aber bei den Gipsrückständen der Knochenlaugen statt; hier haben wir es mit einem fein zertheilten, sehr billigen und gewöhnlich als Ballast betrachteten Körper zu thun, der die Umsetzung des gelösten kohlensauren Ammoniaks in verhältnißmäßig sehr kurzer Zeit gestattet und — was nicht hoch genug anzuschlagen ist — die für den Fabrikanten verloren gegangene Schwefelsäure wieder zur Verwerthung bringt.

Das beste Verfahren zur Darstellung des schwefelsauren Ammoniaks aus den Gipsrückständen der Phosphorfabrikation und dem Hirschhornspiritus ist folgendes:

Drei Hectoliter Hirschhornspiritus von 12 bis 14° B. werden mit ungefähr 100 Kilogramm des noch feuchten plastischen Gipsrückstandes in hölzernen Bottichen in der Weise gemischt, daß man, nachdem letzterer mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, von diesem in den Hirschhornspiritus in einem damit bis zur Hälfte gefüllten Bottich unter fleißigem Umrühren portionsweise einträgt, indem man den zugesetzten Quantitäten eine halbe bis ganze Stunde Zeit zur chemischen Umsetzung läßt. Hört bei dem fortgesetzten Zusatz von Gips das Brausen in dem Zersetzungsbottich auf und hat die Flüssigkeit eine nur noch schwache alkalische Reaction, so darf man sich versichert halten, daß von letzterem bereits ein Ueberschuß vorhanden ist; man läßt nun das Ganze unter zeitweiligem Umrühren und nachherigem Absetzen ungefähr 12 Stunden lang im Bottich verweilen, nachdem man, wenn möglich, noch einen Dampfstrom in die Flüssigkeit geleitet und dadurch den kohlensauren Kalk in eine körnige Form gebracht hat, in welcher er sich sehr leicht abscheiden und durch Decantiren schnell auswaschen läßt.

Wo Gipsrückstände dieser Art nicht vorhanden sind, da läßt sich zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak auch englische Schwefelsäure (am besten die billigere Kammersäure, sofern deren Transport nicht zu hoch kommt) verwenden.

Alle Umsetzungsprocesse dieser Art werden durch Wärme wesentlich beschleunigt, so daß eine Dampfleitung sich allemal als vortheilhaft erweist, möge der Dampf direct zu diesem Zwecke erzeugt oder einer Maschine entnommen sein.

Die über dem gewöhnlich etwas Gips haltenden kohlensauren Kalk stehende Lauge, welche ungefähr 4° B. gleich 1,03 specif. Gewicht besitzt, wird auf bleiernen Pfannen, welche ungefähr 8 Hectoliter fassen, bis zu 17° B. gleich 1,13 specif. Gewicht abgedampft, und dann portionweise Kochsalz unter beständigem Umrühren der kochenden Flüssigkeit zugesetzt (auf 14 Hectoliter der concentrirten Lauge ungefähr 1000 Kilogramm Kochsalz). Der Zusatz des letzteren bedingt in der kochenden Flüssigkeit einen Umsetzungsproceß in der Weise, daß sich Salmiak und schwefelsaures Natron bilden, von denen sich das letztere bei fortschreitender Concentration der Laugen, indem dieselben fleißig umgerührt werden, als feines Krystallmehl abscheidet, mit hölzernen Krücken aus der Pfanne gezogen und auf über den Pfannen befindliche Körbe zum Abtropfen geschüttet wird.

Mit dem Eintritt der Krystallisationsfähigkeit der Salmiaklösung hat die

Abscheidung des Glaubersalzes aufgehört; man mischt dann der ersteren, so lange sie noch in der Bleipfanne kocht, thierische Kohle zu und verfährt wie oben. Die hierbei erzielten Salmiakkrystalle sind durch anhängende Theertheile noch immer etwas braun gefärbt und würden bei ihrer Sublimation ein grau gefärbtes Product liefern, weshalb sie durch wiederholtes Auflösen in der gleichen Menge kochenden Wassers und Umkrystallisiren gereinigt werden müßten. Dieser Umkrystallisationsproceß wird umgangen, sobald man die Lösungen des schwefelsauren Ammoniaks bis zur Krystallisation bringt und die sich aus der Flüssigkeit abscheidenden Krystalle gewöhnlich wie das Glaubersalz in Seihekörben abtropfen läßt, sie dann auch durch abgehende Feuerung auf erwärmten Platten von Chamotte- oder Ziegelstein scharf trocknet und nun, wie später erwähnt werden wird, mit Kochsalz mischt und zur Sublimation verwendet.

Das schwefelsaure Ammoniak kann, ohne sich zu verflüchtigen, bis zur völligen Zersetzung anhängender Theertheile erhitzt werden, so daß dann die zwischen den Krystallen liegenden Kohlentheile befördernd auf die Vertheilung der Masse und günstig für die Salmiakbildung wirken. Löst man das durch Erhitzung auf Steinplatten getrocknete schwefelsaure Ammoniak in der anderthalbfachen Menge kochenden Wassers und filtrirt sodann die Lösung, so krystallisirt das Salz in rhombischen Doppelpyramiden (isomorph mit dem schwefelsauren Kali) und kann direct zur Alaunfabrikation verwendet werden.

Ueber die Umsetzung des Hirschhorngeistes in Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak liegen außer den bis jetzt angeführten noch zahlreiche andere Methoden vor, unter denen ich nur folgende erwähne, da ihre Ausführung mit den vorigen Processen ziemlich identisch ist.

Verwerthung sonstiger Fabrikationsrückstände bei der Fabrikation der Ammoniaksalze. Die Mutterlauge der Salzsoolen, welche sehr häufig Chlormagnesium und Chlorcalcium enthalten, bilden mit Hirschhorngeist zusammengebracht Niederschläge von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk, während Salmiak in Lösung bleibt. 56

Die Manganchlorürlösungen, welche als Rückstände der Chlorkalkfabrikation und Chlorbleiche in den Papierfabriken resultiren, ergeben mit Hirschhorngeist zusammengebracht als Niederschlag ein Gemisch von kohlensaurem Manganoxydul mit Eisenoxydhydrat und Salmiaklösung.

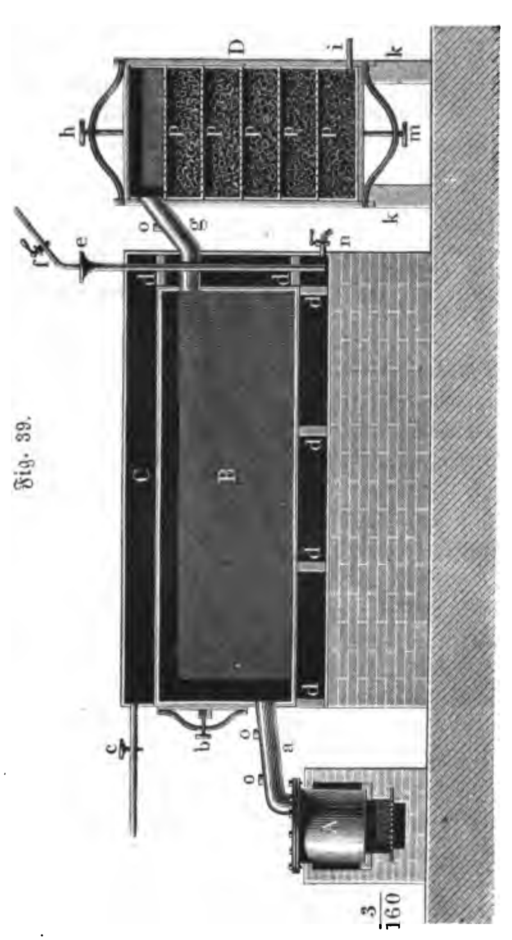
Die Mutterlaugen der Eisenvitriolfabriken liefern, mit Hirschhorngeist zusammengebracht, als Niederschlag Gemische von Schwefeleisen, Cyaneisen, kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat, während schwefelsaures Ammoniak in Lösung bleibt.

Die Vorschläge, das kohlensaure Ammoniakwasser durch Vermischung mit gesättigter Kochsalzlösung und Einleiten von gasförmiger Kohlensäure zur Darstellung doppelt-kohlensauren Natrons und Salmiak zu verwenden, sind bis jetzt praktisch noch nicht bewährt worden und lassen neben Erzeugung von unreiner Soda ebensowenig reine Salmiaklösung erwarten.

Kohlensaures Ammoniak. Außer dem Hirschhornspiritus, dem Theerwasser vom Verkohlungsprocesse thierischer Stoffe, resultiren in den aus Stein- 57

platten zusammengefügten und mit dem Verkohlungsapparate correspondirenden Kammern (Fig. 1 *fg*) Sublimate von rohem kohlensauren Ammoniak, rohem Hirschhornsalz, Ammonium carbonicum pyro-oleosum, welches in Form gelbbrauner, mit Theer durchtränkter Stalaktiten an den Wandungen der Steinkammern sublimirt vorgefunden und durch Hammer und Meißel abgelöst wird.

Da dieses Salz durch seine Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit der Reinigung durch Umkrystallisation nicht fähig ist, so bewirkt man dieselbe durch Umsublimirung und führt diese Operation in gußeisernen cylindrischen Gefäßen *A*, Fig. 39 aus, von denen zwei bis drei nebeneinander aufgestellt und durch eine gemeinschaftliche Feuerung erwärmt werden können. Jedes derselben, welches 0,5 Meter Durchmesser und 0,52 Meter Höhe besitzt, ist mit einem aufgeschraubten Deckel verschlossen, aus dessen 0,16 Meter weiter Oeffnung ein stumpfwinklig gebogenes thönernes Rohr *a* von gleicher Weite nach dem Verdichtungsapparate *B*, von 4 Millimeter starkem, mit Bleiplatten belegtem Eisenblech, führt, welcher 3 Meter lang, 1,16 Meter hoch und 1,2 Meter breit ist. Er wird von dem Eisenkasten *C* von der Seite, von hinten und von unten in 0,2 Meter Entfernung umgeben, während er von vorn durch dieselbe Platte, welche den äußeren Kasten *C* abschließt, ebenfalls abgeschlossen ist. In diese vordere Platte, welche durch das Rohr *a* und das Mannloch *b* von 0,5 Meter Durchmesser durchbrochen ist, treten die in *A* sich entwickelnden Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak ein.



Der äußere Kasten *C* wird durch die Wasserleitung *f* mittelst des bis auf den Boden mündenden Trichters *e* mit Wasser gefüllt, welches durch das Rohr *c* abgeführt wird. In den Wandungen des Kastens *C* und dessen Boden ist *B* durch Eisenstäbe *d* befestigt und gestützt; das Rohr *g* führt die abziehenden Gase aus *B* nach dem Cylinder *D*, welcher

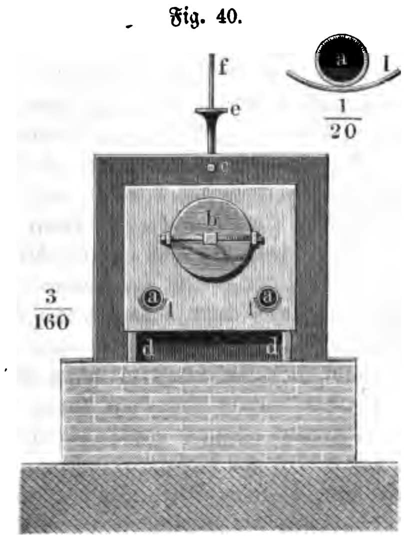
durch die Deckel h und m geschlossen ist und in i ein kleines offenes Rohr zum Abzug der in D nicht absorbirten Gase besitzt.

Um nun in diesem Apparate die Sublimation resp. Reinigung des kohlensauren Ammoniaks vorzunehmen, wird zunächst das rohe, gewöhnlich etwas feuchte Salz, von welchem man das an den oberen Theilen der Sublimationskammer (Fig. 1) befindliche reinere von dem an dem Boden sitzenden theerreicheren vorsichtig trennt und letzteres zur Salmiakbereitung verwendet, in dem Kessel A mittelst eines Holzstempels gepocht und dann mit der Hälfte seines Gewichtes reiner Thierkohle in Pulverform sorgfältig gemischt.

Der Kessel A wird zu $^2/_3$ seiner Höhe mit diesem Gemisch angefüllt und letzteres noch mit einer $1^1/_2$ bis 2 Decimeter hohen Schicht Holzkohlen- oder Thierkohlenpulver bedeckt. Der Zusatz von Thierkohle und die Decke von Holzkohle bedingen die Absorption der flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen und wirken als Gasfilter für das dampfförmig entweichende kohlensaure Ammoniak.

Ist der Kessel A so vorbereitet, so wird das Thonrohr a, welches behufs des besseren Verschlusses mit einem auf den Deckel aufsitzenden Falz versehen ist, aufgesetzt und in den Kasten B eingeschoben, in welchen es einige Centimeter weit einreichen kann; die Fugen werden mit einem Brei aus Leinmehl und Wasser gut verstrichen und nun eine Thon- oder Eisenblechrinne l, Fig. 40, unter das Thonrohr geschoben; sodann füllt man das B umgebende Gefäß C mit Wasser unter Erhaltung eines gleichmäßigen, langsamen Stromes und setzt endlich in den Cylinder D, der durch das Blei- oder Thonrohr g mit B verbunden ist, die siebartig durchbrochenen Kästen aus Thon oder starkem Blei p ein. Jeder derselben ist mit Coaksstücken gefüllt, die mit starker Schwefelsäure befeuchtet werden, und dient zur Absorption der in B nicht verdichteten Ammoniakdämpfe. Sobald alle Apparate gehörig schließen, wird zunächst die Rinne l, welche unter dem Rohre a liegt und dasselbe zur Hälfte umgiebt, ihrer Länge nach mit glühenden Holzkohlen belegt und auch der Deckel von A damit bedeckt, damit alle diese Theile soviel angewärmt sind, daß sich die aus A entwickelnden Dämpfe weder an dessen innerer Deckelseite noch in a verdichten können; ist dies geschehen, so entfernt man die glühenden Holzkohlen zum Theil wieder und läßt nur einige, die man dann und wann durch neue ersetzt, auf der Rinne und dem Deckel liegen.

Fig. 40.



Während dem wird unter A ein langsames, schwaches Feuer gegeben, so daß, wenn man bei a die Holzpfröpfe o öffnet, aus den Oeffnungen ein nicht zu stürmischer Gasstrom entwickelt wird.

In dem Apparate *B* werden nun die Dämpfe des kohlensauren Ammoniaks verdichtet und nur etwas freies Ammoniak, als theilweises Zersetzungsproduct des ersteren, entweicht durch das Rohr *g* nach *D*, wo die mit Schwefelsäure getränkten Coaksstücke es absorbiren. Während der Einhaltung dieses Verfahrens dürfen aus dem Rohre *i* des Apparates *D* keine Ammoniakdämpfe entweichen, was durch ein davorgehaltenes, mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen oder durch rothes feuchtes Lackmuspapier erkannt wird.

Da es vortheilhaft erscheint, den Betrieb, sobald er einmal in Gang gesetzt ist, so lange fortzusetzen, bis der Apparat eine genügende Quantität kohlensaures Ammoniak verdichtet enthält, so wird gewöhnlich, nachdem sich ein reichlicher Vorrath rohen kohlensauren Ammoniaks gesammelt hat, dasselbe in kurzen Zwischenräumen nach einander umsublimirt. In jedem Sublimationsgefäß *A*, wenn deren zwei gleichzeitig verwendet werden, können täglich 30 Kilogramm, also zusammen 60 Kilogramm kohlensaures Ammoniak umsublimirt werden. — Nach den oben angegebenen Verkohlungsresultaten würde also pro Tag das aus 1805 Kilogramm thierischen Rohstoffen erhaltene kohlensaure Ammoniak zur Sublimation gelangen.

Nach 20 bis 30 Operationen öffnet man das Mannloch *b* und entfernt gleichzeitig die Rohre *a* und *g* aus dem Verdichtungsapparate, um denselben so geöffnet einige Stunden sich selbst zu überlassen; während dieser Zeit läßt man durch den Hahn *n* das in *C* befindliche Wasser ab, reinigt die Sublimationsgefäße *A* und entfernt aus *D* die Coakskästen durch die obere Oeffnung, welche während der Arbeit mit dem Deckel *h* geschlossen ist. Sodann werden auf den oberen Deckel des Gefäßes *B*, sowie an die Seitenwände mit einem Holzhammer mehrere Schläge gegeben, durch welche das in den inneren Wandungen sublimirte kohlensaure Ammoniak entweder abspringt oder wenigstens gelockert wird; ist dies geschehen, so steigt der Arbeiter durch das Mannloch *b* in den Apparat, nachdem er sich zuvor einen mit schwachem Essig getränkten Schwamm oder ein damit getränktes Tuch vor Mund und Nase gebunden hat, und schlägt zunächst in der Richtung von *a* nach *g* an Wandungen und Boden das Sublimat mittelst Holzhammer und Meißel ab, schaufelt es dann durch das Mannloch nach einem davorgestellten Faß und untersucht, nachdem diese Arbeit beendet, den Bleibeschlag, ob er irgendwo lädirt ist, in welchem Falle für dessen Reparatur rechtzeitig Sorge zu tragen ist.

Die in *B* erzielte Ausbeute von reinem kohlensauren Ammoniak beträgt 50 bis 52 Proc. des verwendeten rohen Salzes; sie wird möglichst sortirt; die an den Wandungen etwas grau gewordenen Stücke werden mit Messern abgeschabt, die gelblichen beseitigt und das reine weiße durchscheinende Salz, sobald es nicht empyreumatisch riecht, in welchem Falle der Zusatz von Kohle vermehrt werden müßte, in mit Papier ausgeklebten, trockenen Fässern sorgfältig verpackt.

Größere Vorräthe sind am besten in mit Blei ausgeschlagenen, gut schließenden Kisten aufzubewahren.

In demselben Apparate läßt sich das kohlensaure Ammoniak durch Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks mit Kreide darstellen.

Zu diesem Zwecke wird gut geschlämmte und stark getrocknete Kreide, von welcher eine Probe mit Wasser ausgelaugt keine löslichen Chlorverbindungen (durch Höllenstein nachweisbare Stoffe) enthalten darf, mit gleichen Gewichts-

theilen krystallisirten schwefelsauren Ammoniaks und einem Viertel Gewichtstheil Holzkohlenpulver innig gemischt, in den Apparat *A* eingetragen und mit einer Kohlendecke versehen. Die Sublimation wird bei etwas höherer ziemlich gegen Ende der Operation bis zum schwachen Glühen des Kesselbodens gesteigerten Temperatur ausgeführt und liefert ein sehr reines, weißes Sublimat. — Da jedoch bei diesem Proceß immer $1/4$ bis $1/3$ des Ammoniaks als solches gasförmig entweicht, so müssen die in *D* befindlichen Coakskästen fleißig controlirt und häufiger als bei dem vorigen Verfahren mit Schwefelsäure getränkt werden, was in der Weise geschieht, daß man 1 Theil englische Schwefelsäure in $1/2$ Theil Wasser eingießt und das Gemisch gleichmäßig über den oberen Coakskasten ausgießt, von wo es nach und nach die übrigen durchdringt und sich in dem mit Blei ausgeschlagenen Boden des Cylinders, im Fall zu viel zugesetzt wurde, ansammelt. Haben sich die Coaksstücke mit einem weißen Salzüberzuge bedeckt, oder ist die Schwefelsäure im Boden nicht mehr stark sauer, so läßt man sie durch Oeffnen des unteren Deckels abfließen und mischt sie zu den Auslaugewässern der Coaksstücke, welche wieder von Neuem zu derselben Operation verwendet werden können.

Nach den Formeln

$$3\,NH_4O,\,SO_3 + HO + 3\,CaO.CO_2 = 3\,(CaO.SO_3 + 2\,HO) + (2\,NH_4O\,.\,3\,CO_2) + NH_3.$$

erfordern 225 Theile schwefelsaures Ammoniak 150 Theile Kreide, wobei 118 Theile anderthalbfach-kohlensaures Ammoniak und 17 Theile Ammoniakgas resultiren; das Wasser bleibt beim Gips im Rückstande. Die Bildung des Ammoniaks ist mithin hier nicht zu umgehen und deshalb muß für dessen vollständige Absorption möglichst Sorge getragen werden.

Das reine kohlensaure Ammoniak ist, wie aus obiger Formel hervorgeht, nicht einfaches, sondern anderthalbfaches kohlensaures Salz von rein weißer Farbe, im frischen Zustande und auf dem frischen Bruche durchscheinend glänzend; der Luft ausgesetzt, geht es auf der Oberfläche unter Abgabe von Ammoniak in doppelt-kohlensaures Salz über, welches dann einen Ueberzug von weißem Krystallmehl bildet, das sich durch Schaben und Bürsten leicht entfernen läßt. Es verflüchtigt sich, auf einem heißen Bleche oder Scherben erhitzt, vollständig und darf keinen unflüchtigen Rückstand hinterlassen; die dabei entwickelten Dämpfe müssen rein und ammoniakalisch riechen und dürfen einen brenzlichen Beigeruch nicht besitzen; ist der nichtflüchtige Rückstand schwarz bis braun gefärbt, so sind theerartige Stoffe beigemengt gewesen.

Nach welcher der oben angeführten Methoden das bei der Verkohlung thierischer Stoffe resultirende Theerwasser oder unreine kohlensaure Ammoniak auch zu krystallisirtem Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak verarbeitet worden ist, so sind die rohen Salze doch noch nicht so beschaffen, daß sie als reine direct technische Verwerthung beanspruchen können. Die denselben höchst hartnäckig anhängenden Theerstoffe, welche, in der Mutterlauge zum Theil gelöst, sich in dieser Lösung immer wieder zwischen die Krystalle drängen, lassen dem Fabrikanten keine andere Wahl als die, alle durch Krystallisation erzielten Ammoniaksalze zu sublimiren und zwar den Salmiak und das schwefelsaure Ammoniak in sublimirten Salmiak umzuarbeiten.

So sehr durch diese Arbeit die Ammoniakverbindungen im Preise gesteigert werden, so unwillkürlich drängt die Nothwendigkeit nach diesem letzten Reinigungsproceß hin. Es darf jedoch hierbei nicht unerwähnt bleiben, daß in gewissem Grade der Blutlaugensalzfabrikant die Mittel, das Ammoniakgeschäft mehr oder weniger rentabel zu machen, in seiner Hand hat. Die flüssigen Destillationsproducte der Thierstoffe, zumal das Wasser, sind zum großen Theil zufällige, von dem Betrieb des Verkohlungsprocesses abhängige Stoffe, die in ihrer Quantität zurücktreten, je weniger Wasser die thierischen Abfälle vor der Verkohlung enthielten. Ja je trockener dieselben zur Verkohlung gelangten, desto mehr festes kohlensaures Ammoniak und desto weniger Theerwasser (Hirschhornspiritus) gehen daraus hervor.

Das sublimirte kohlensaure Ammoniak liefert durch eine Umsublimation sofort ein reines, sehr gut bezahltes Fabrikat, während die Verarbeitung des Hirschhorngeistes zu Ammoniaksalzen dem Fabrikanten sein Geld kostet. Diese einfache Betrachtung, zu deren völliger Bewahrheitung schon die nöthigen Zahlenwerthe geliefert wurden, führt uns auf die Rohmaterialien zurück und weist uns auf die Wichtigkeit gut angelegter Trockenapparate für die Thierstoffe und den ganzen Verkohlungsproceß hin.

In einem Fabrikationszweig, wie dem der Blutlaugensalzfabrikation, geht bei noch so gut eingerichteten Feuerungen ein nicht unbedeutender Antheil von Wärme unbenutzt verloren, die zur Austrocknung der Thierstoffe genügend ausgenutzt werden könnte.

Wird auch die von den Schmelzkesseln ausgehende Wärme zur Auflösung der Schmelze und zur Verdampfung der Schmelzlaugen theilweise verwendet, so ist wohl bei einer größeren Ausdehnung des Geschäfts anzunehmen, daß ein nicht unbedeutender Antheil, ohne den Zug im Schornstein zu berücksichtigen, einer vollständigeren Verwerthung fähig wäre. Eine Verlängerung der Zugcanäle durch Einschaltung eines Trockenraumes würde in jeder Weise nützlich erscheinen. Vor Allem sind es die Lederabfälle, welche, wenn sie nicht vorher sehr gut ausgetrocknet wurden, das beim Verkohlungsproceß resultirende kohlensaure Ammoniak fast nur in wässeriger Lösung abgeben. Dieser Umstand, sowie die Schwierigkeit, die ihnen anhängenden, den Schmelzproceß störenden sandigen Verunreinigungen genügend zu entfernen, haben schon von mehrfacher Seite Veranlassung gegeben, sie als geradezu schädlich für den Blutlaugensalzproceß zu verwerfen und als Dünger auf das Feld zu verweisen. Als Mittelweg, der hier einzuschlagen wäre, gelte der Vorschlag, diese Rohstoffe zunächst zu möglichst billigem Preise aufzukaufen und sie sodann Kindern zu überweisen, welche mit einem Messer die Oberlederstücke von den Sohlentheilen trennen, so daß nur die ersteren als die reineren zur Verkohlung verwendet, die letzteren aber gänzlich verworfen würden; dann darf aber der Preis der angekauften Lederabfälle nicht mehr als den achten, höchstens den sechsten Theil der reinen Horndrehspäne betragen.

58 **Sublimation des Salmiaks.** Die Sublimation des Salmiaks aus rohem Chlorammonium wird nun in der Weise bewerkstelligt, daß man die aus dem Krystallisationsständer erhaltenen, gewöhnlich gelblich gefärbten Krystalle mit

$^1/_3$ ihres Gewichtes gepulverter eisenfreier Thierkohle (Hornkohle) mischt, das Gemenge in einer hinter dem Sublimationsofen angebrachten und von der abgehenden Wärme desselben erhitzten Bleipfanne oder Thonschale, Fig. 41, bis zur staubigen Trockne erwärmt und dann in die Sublimationsgefäße vertheilt. Letztere sind in den meisten Fabriken kurzhalsige, nach unten sich gleichmäßig fortsetzende, oder schwach verengende Glaskolben mit etwas abgeplattetem Boden von gleichmäßiger Wandstärke; sie sind bei einem Meter Umfang 0,6 Meter hoch, und werden mit einem Sprengeisen ziemlich bis zu der Stelle, wo der Hals auf den Kolben aufsitzt, glatt abgesprengt, so daß nur noch ein etwa 1 Centimeter hohes Halsstück übrig bleibt.

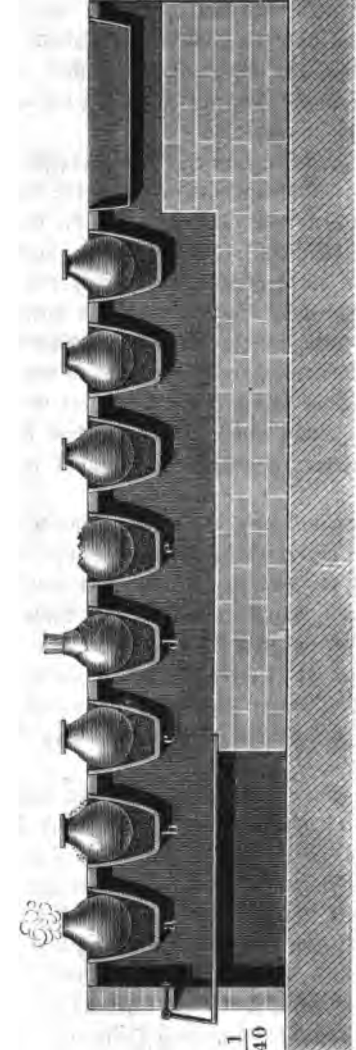


Fig. 41.

Nachdem die durch das Absprengen des Halses entstandenen scharfen Kanten mit einer Feile oder einem Kiesel stumpf gerieben sind, füllt man jeden Kolben, deren gewöhnlich 16 Stück in zwei Reihen auf den Sublimationsofen

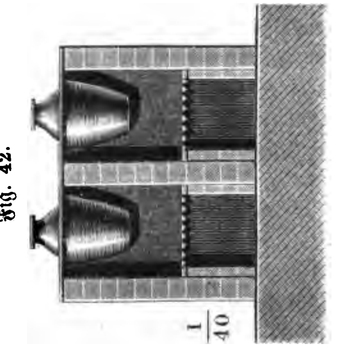


Fig. 42.

gesetzt werden, mit circa 9 Kilogramm des mit Thierkohle gemengten und getrockneten Salmiaks und setzt sie dann in eiserne Kapellen, welche zunächst 3 Centimeter hoch mit Sand am Boden gefüllt sind, ein, Fig. 42. Jede der eisernen Kapellen hat 0,4 Meter lichten Durchmesser und Höhe, so daß die Glaskolben nur zum dritten Theil ihrer Höhe über den Kapellenrand hervorragen. Der zwischen dem Kolben und dem Kapellenrand befindliche Raum wird mit

Sand gefüllt und der Kolben selbst bis nahe an den Hals mit einer fingerdicken Sandschicht belegt, nachdem er vorher mit einer Bleiplatte überdeckt wurde.

Der Sublimationsofen ist ein aus vier Ringmauern und zwei parallel unter den gegenüberliegenden Kapellen sich hinziehenden Feuerungen mit trennendem Zwischenraume errichteter Heerd, welcher oberhalb mit acht doppelt durchlöcherten und durch eiserne Querstangen getragenen Gußeisenplatten bedeckt ist, von denen jede zwei 0,41 Meter im Durchmesser haltende Kreisöffnungen als Träger der gußeisernen Kapellen besitzt.

Die hinterste Platte grenzt an die Thon- oder Bleipfanne von beiläufig 1 Meter Länge und 0,8 Meter Breite. Auf den 1,4 Meter langen und 0,5 Meter breiten Rosten wird, nachdem die mit dem Kohlen- und Salmiakgemisch beschickten Kolben in die Kapellen eingesetzt und mit Sand bedeckt sind, ein anfangs langsames, schwächeres, dann zunehmend stärkeres Feuer gegeben und bis zur Beendigung des Sublimationsprocesses unterhalten.

Aus den beim Beginn des Feuers offen gehaltenen Sublimationsgefäßen entwickeln sich nach ungefähr einer Stunde weiße Salmiakdämpfe, *a* Fig. 41; man läßt dieselben etwa 10 Minuten lang aus dem Kolben entweichen, um die darin befindliche Luft möglichst zu entfernen, deckt dann eine, die Kolbenöffnung gut schließende, etwa 4 Millimeter starke Bleiplatte auf denselben und befreit den oberen Theil des Kolbens von seiner Sandhülle, damit die Salmiakdämpfe an dieser bloßgelegten und von außen sich abkühlenden Stelle im Innern sich verdichten können. Die im Anfang sich entwickelnden Salmiakdämpfe sind am besten durch einen über dem Ofen ausgebreiteten, mit dem Schornstein oder der Außenseite des Gebäudes communicirenden Dampfmantel von Holz abzuführen, damit sie dem Arbeiter, dessen volle Aufmerksamkeit nun in Anspruch genommen wird, nicht zu lästig werden.

Ist, nachdem der Sublimationskolben theilweise von seiner Sandschicht entblößt, die den Kolben bedeckende Bleiplatte mit einem glasartigen, glänzenden Sublimat bedeckt, so entblößt man den über die Kapelle sich erhebenden Kolbentheil völlig von dem darauf liegenden Sande, *c* Fig. 41, und hat nun dafür Sorge zu tragen, daß die Bleiplatten nicht zu fest auf den Kolben backen; um letzteres zu verhindern, klopft der Arbeiter, welcher die Kolben nun stets zu betrachten hat, mit einem Holzstock zeitweilig an die untere Bleifläche und unterhält ein gleichmäßiges Feuer, bei welchem die Kapellenboden nicht zum Glühen kommen dürfen.

Ist der Salmiak in gleichmäßigem Fluß, d. h. erscheint er von außen betrachtet glasig und wird beim Anklopfen die Bleiplatte nicht mehr unter Dampfentwickelung gehoben, so wird erstere nun ruhig auf dem Kolben gelassen, damit der Salmiak unter einem gewissen Drucke verbleibe und dadurch zu einer glasartigen Masse sublimire, welche jedoch die obere Oeffnung nicht ganz zuschließen darf, weshalb man zeitweilig, wo dies zu geschehen droht, mit einem spitzen Meißel aus sehr hartem Holze durchbohrt. Erhalten während dieser Operation die Kolben Sprünge, so müssen sie schleunigst entfernt werden. Bei regelmäßigem Gange ist nach 12 bis 16 Stunden die Sublimation beendet, nach Oeffnung der Bleiplatte entwickeln sich keine Dämpfe mehr und man läßt, indem man die Zug-

öffnung des Ofens schließt, die Bleiplatten entfernt und durch Holz- oder Salmiakpfropfen ersetzt, die Kolben und Kapellen langsam erkalten. Bei seiner Abkühlung dehnt sich der Salmiak aus, so daß alle Kolben reißen und sich die einzelnen Theile als große Scherben von dem Salmiakhut ablösen, *d* Fig. 41; tritt diese Erscheinung ein, so hebt man den oberen Kolbentheil mit dem Salmiak, indem man ersteren durch Schläge mit einem Holzhammer vom unteren Theile trennt, ab und läßt ihn an einem kühlen Ort langsam erkalten. Die Glasdecke fällt nach und nach vom Salmiak ab und letzterer erscheint als eine durchscheinende Masse, welche, wenn im Anfange zu stürmisch gefeuert wurde, durch mechanisch emporgerissene Kohlentheilchen auf ihrer Oberfläche grau überzogen ist, oder, wenn eine Spur Eisen, als Sand oder Rost, oder Schwefelkies dem rohen Gemische beigemengt war, durch Gehalt von Eisenchlorid gelb erscheint. Aus dem Grunde sind am besten alle Apparate von Eisen von der Salmiakfabrikation fern zu halten; aus demselben Grunde sind Thon- oder Bleipfannen, Holzständer und Holzhämmer in Anwendung zu bringen.

Gar häufig geschieht es, daß Arbeiter, um sich unter einander zu schaden, Sandkörner in die Sublimationsgefäße werfen, eben aus dem Grunde darf sich, so lange die Operation nicht beendet, der beim Ofen beschäftigte Arbeiter aus dem Locale nicht entfernen.

Der von seiner Glasdecke durch Pochen befreite Salmiakhut wird nun mit einem ringförmigen Eisenmesser, Fig. 43, von seinen grauen oder gelben Stellen durch Schaben befreit und in Hutform verpackt.

Fig. 43.

g

Nur ganz weißer durchscheinender Salmiak kann von den Droguisten oder Apothekern gebraucht werden. Eisenhaltiger gelber wird gewöhnlich zu billigerem Preise an die Schnupftabackfabrikanten verkauft.

Verwendet man zur Salmiakfabrikation das nach obiger Methode erhaltene schwefelsaure Ammoniak, so mischt man zu demselben gleiche Theile trocknes, verknistertes Kochsalz, nachdem man vorher das rohe schwefelsaure Ammoniak mit ein Drittheil thierischer Kohle in der hinter dem Salmiakofen befindlichen Schale stark geröstet hat, und trägt das Gemisch in die Sublimationskolben ein; bei dieser Operation muß die Temperatur schneller steigen und überhaupt höher gehalten werden.

Die bei letzterem Proceß in den Kolben zurückbleibende Salz- und Kohlenmenge wird mit Wasser ausgelaugt, krystallisirt und als rohes Glaubersalz in Glas- oder Sodafabriken verwerthet.

Findet sich noch ein schwammiger Salmiakrückstand auf der Oberfläche des schwarzen Rückstandes, so wird er bei der nächsten Operation wieder beigemischt.

Statt der oben beschriebenen Glaskolben werden nach Prechtl (Technische Encyclopädie. Salmiak) auch 0,6 Meter weite und 0,35 Meter tiefe Thonschalen in gußeiserne Sandkapellen eingesetzt und in diesen die Sublimation vorgenommen; der darauf gehörige Helm, welcher aber nicht aus Gußeisen, sondern ebenfalls aus Thon geformt sein darf, ist 0,62 Meter weit und 0,23 Meter hoch und in seiner Mitte mit einem Loche durchbohrt, welches, wie die Glaskolben, mit der

Bleiplatte zu schließen ist. Nachdem der Deckel abgehoben und erkaltet ist, fällt der Salmiakkuchen leicht heraus.

Gelingt es, Thongefäße zu erhalten, welche dem wiederholten Temperaturwechsel, wie derselbe bei obiger Operation eintritt, gleichmäßig widerstehen, so ist die Anwendung derselben jedenfalls der Anwendung gläserner Kolben vorzuziehen, welche allerdings eine leichtere Beobachtung des Processes gestatten, aber durch ihren jedesmaligen Verlust den Proceß sehr vertheuern. — In chemischen Fabriken, in welchen ich die Anwendung thönerner Sublimationsschalen zur Darstellung von Quecksilbersublimat und Calomel beobachtete, war die innere Glasur der Gefäße nicht ohne Einfluß auf das Product geblieben.

Letztere muß mit der Gefäßmasse sich gleichmäßig ausdehnen und zusammenziehen, sie darf hauptsächlich nicht abspringen und muß frei von Blei und Eisen sein. Ihre Zusammensetzung bezüglich ihrer gleichmäßigen Ausdehnung richtet sich nach der Art des Thons und muß durch Versuche ermittelt werden. Seibl *) hat die Darstellung einer bleifreien Töpferglasur beschrieben, deren Zusammensetzung und Bereitung aus dem Grunde nicht unberücksichtigt bleiben möge, weil sie durch das tiefe Eindringen in die Thonmasse selbst ein Abspringen während oder nach der Sublimation nicht befürchten läßt.

II. Ammoniaksalze aus den Verkohlungsproducten der Steinkohlen.

In seiner Schrift: »Ueber Theorie und Praxis der Landwirthschaft« sagt Liebig: Ein jeder Feuerheerd, alle die zahlreichen Feuerstätten und Schornsteine in den Fabrikstädten und Manufacturdistricten, die Hohöfen und Eisenhütten sind ebenso viele Destillationsapparate, welche die Atmosphäre mit der stickstoffhaltigen Nahrung einer untergegangenen Pflanzenwelt bereichern.

Von der Quantität Ammoniak, welche auf diese Weise die Atmosphäre empfängt, kann man sich einen Begriff machen, wenn man sich erinnert, daß manche Leuchtgasfabriken aus dem Gaswasser viele hundert Centner Ammoniak gewinnen.

In der That resultiren ungeheure Zahlenwerthe, versucht man es, das bei den Verbrennungs- oder Verkohlungsprocessen der Steinkohlen freiwerdende Ammoniak in das Bereich volkswirthschaftlicher Speculation zu ziehen. In einer Gasfabrik z. B., welche zur Darstellung von 1 Million Cubikfuß Leuchtgas 22,500 Kilogramm New-Castle-Kohlen verwendet, werden bei einem Stickstoffgehalt von 0,75 Proc. 204,9 Kilogramm Ammoniakgas entwickelt, welche nahezu 800 Kilogramm schwefelsaures Ammoniak liefern, welche Quantität (50 Kilogramm = 20 Fl.) einen Werth von 320 Fl. für die Fabrik besitzt, die bei einer durchschnittlichen Gasproduction von 100,000 Cubikfuß pro Tag im Jahre die Höhe von 28,800 Kilogramm im Werthe von 11,520 Fl. erreichen könnte. — Noch bedeutender gestalten sich die Zahlen, sobald die auf den Feuerheerden und in den Coaksöfen

*) Dingler's Journal, Bd. CXLIII, S. 317.

entwickelte Ammoniakmenge, welche gegenüber der in den Gasfabriken erzeugten verschwindend klein erscheint, in das Bereich der Calculation gezogen wird. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen die Bemühungen unserer Industrie gerechtfertigt, die bei den Verbrennungs- sowie Verkohlungsprocessen der Steinkohlen freiwerdenden Ammoniakmengen in verdichteten Zustand überzuführen und zu verwerthen.

So vollkommen eine derartige Verdichtung behufs der Reinigung des Leuchtgases nun auch zu erzielen ist, so wenig gelöst erscheint bis jetzt diese Aufgabe in Bezug auf freie Feuerungen und Coaksöfen.

Eine Entziehung des Ammoniaks der Verbrennungsgase dadurch, daß man dieselben über Gips, Eisenvitriol, verwitterte (schwefelkieshaltige) Braunkohle und dergleichen leitet, wird immer große Schwierigkeiten darbieten; es scheint daher vortheilhafter, wie Wagner in seinem Jahresbericht der chemischen Technologie 1857 berichtet, sogleich bei der Verbrennung der Steinkohlen dahin zu streben, daß das Ammoniak in den Verbrennungsgasen in Gestalt eines leicht verdichtbaren Ammoniaksalzes — Salmiak — enthalten sei. Es werden zu diesem Zwecke die Steinkohlen mit einer Lösung von Chlormagnesium (Mutterlauge der Salinen oder des Meerwassers) befeuchtet.

Die bei der Verbrennungstemperatur aus dem Chlormagnesium sich entwickelnde Salzsäure verbindet sich mit dem gleichzeitig entstandenen Ammoniak zu Salmiak. Die Verbrennungsgase werden aus dem Rauchfang in eine Kammer geleitet, vielleicht unter Mitwirkung eines Exhaustors, worin sich der Salmiak absetzt, der durch Sublimation gereinigt wird. Bei Steinkohlen, die größere Mengen von Thon unter ihren mineralischen Bestandtheilen enthalten, wird Kochsalzlösung die Stelle der Chlormagnesiumlösung vertreten können.

In Gegenden, wo man, wie in Belgien und am Rhein, den Steinkohlenstaub mit Thon zusammenknetet und verbrennt, möchte ein Zusatz von Kochsalz besonders anzuempfehlen sein, um einen an Salmiak sehr reichen Ruß zu erhalten. Ebenso möchte die Einführung eines solchen Verfahrens für Salinen und Sodafabriken, die auf Steinkohlenfeuerungen eingerichtet sind, einen großen Gewinn abwerfen.

So wenig die Wirkung des Chlormagnesiums als Verdichtungsmittel der Ammoniakgase in obigem Verfahren in Zweifel gezogen werden kann, so fraglich möchte der praktische Werth des Kochsalzes für gleiche Zwecke selbst bei thonhaltigen Brennmaterialien erscheinen.

Wir haben es im Kochsalz mit einem nicht allzu schwer schmelzbaren und unter dem Einfluß eines Gasstromes sehr flüchtigen Salz zu thun, welches durch beide Eigenschaften, entweder indem es die Kohle verschlackt und dadurch deren vollständige Verbrennung hindert, oder sich der Einwirkung durch Verflüchtigung entzieht, die Bildung des Salmiaks nur unvollkommen bewerkstelligen kann.

Sehr fraglich erscheint aber der Werth eines solchen Verfahrens unter Anwendung eines Exhaustors, also eines Apparates, der zu seiner Bewegung einer gewissen Kraft, d. h. Brennmaterialaufwand erheischt, welcher den Werth des zu erzielenden Ammoniaksalzes bedeutend herabdrücken muß. Aus dem Grunde möchten auch die Versuche, welche Herr Professor Kuhlmann behufs der Fabrikation des Salmiaks aus den Verkohlungs- und Verbrennungsproducten der Knochen und Steinkohlen angestellt, nur durch locale Verhältnisse bedingte Vortheile bieten.

Er leitete die aus den zum Brennen der Knochen dienenden Oefen austretenden, mit den Verbrennungsgasen der Steinkohlen gemischten Dämpfe, bevor sie in den Schornstein gelangten, durch einen großen steinernen Behälter, in welchen durch ein aus vier durchlöcherten Guttaperchaflügeln zusammengesetztes Schöpfrad beständig Manganchlorürlösung (der Rückstand von der Chlorbereitung) gehoben und in Form eines Regens ausgegossen wurde.

Diese Lösung entzieht den Verkohlungsgasen der Knochen und den Verbrennungsgasen der Steinkohlen das Ammoniak und es bildet sich Salmiak, kohlensaures Manganoxydul, Schwefelmangan u. s. w. Um die aus Coaksöfen entwickelten Gase auf ihren Ammoniakgehalt zu verarbeiten, läßt Kuenzi (Génie industr. 1858) dieselben über mit Salzsäure gefüllte Bleipfannen und sodann in eine Kammer treten, in welcher sich ein aus einem oberhalb aufgestellten Reservoir strömender Salzsäureregen in eine untergesetzte Bleipfanne ergießt.

Die den Gasen inwohnende Wärme dient zur Verdampfung der so erzielten Salmiaklösungen. Aus dieser Kammer gelangen die Gase nach dem Schornstein. Die Ausführung eines solchen Vorschlags bedarf einer in ihren einzelnen Theilen sehr präcisen Handhabung und Ueberwachung; sie steht noch zu wenig durchgearbeitet vor uns, um ihren praktischen Werth zur vollkommenen Geltung gelangen zu lassen.

Wir müssen es somit der Zukunft anheimstellen, über die hier kurz besprochenen Vorschläge endgültig abzuurtheilen und können es uns nicht verhehlen, daß, so günstig die Resultate für den ersten Augenblick erscheinen, zur Erreichung derselben noch manche gefährliche Klippe zu umsteuern ist, daß Qualität des Brennmaterials und locale Verhältnisse nicht ohne Einfluß auf das Gelingen des einen oder anderen Verfahrens sind und daß, gelänge es, ein solches zur Geltung zu bringen, die Masse von Ammoniaksalzen, welche dann den Markt überschwemmten, deren Preis in solchem Grade herabdrücken würde, daß schließlich deren Gewinnung, Abscheidung und Reinigung nur geringe pecuniäre Vortheile versprechen könnten.

Es bleiben somit die Condensationsproducte der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen bis jetzt die hauptsächlichste Ammoniakquelle, für deren Ausbeutung äußerst verschiedene Wege, die ebenfalls sehr oft durch locale Verhältnisse bedingt sind, offen stehen und eingeschlagen werden. Dem Bulletin de la société industr. de Muhlhause (1853, Nr. 129) entnehmen wir ein Verfahren, welchem die Mühlhauser Industriegesellschaft die silberne Preismedaille zuerkannt hat. Dieselbe wurde den Herren Möhrlin und Holl zuerkannt, welche aus der ammoniakalischen Flüssigkeit der Leuchtgasfabrik zu Mühlhausen Salmiak fabriciren.

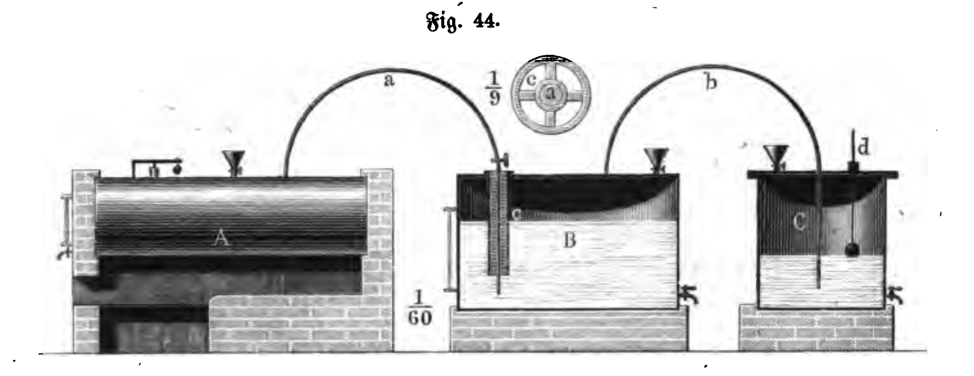
Die größte Schwierigkeit, bestehend darin, die ammoniakalische Flüssigkeit frei von den darin enthaltenen Theersubstanzen zu liefern, wurde in folgender Weise gehoben. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit einer gewissen Menge gelöschten Kalkes gemischt und dann in einem mittelst Dampf erhitzten Eisenkessel destillirt.

Die flüchtigen Theile des Gemisches ziehen durch ein Schlangenrohr, worin sich der größte Theil des Theers verdichtet, während das Ammoniak seinen Weg fortsetzt und durch einen Woolf'schen Apparat streicht, worin es die fremdartigen

Substanzen fast ganz absetzt und sich zuletzt in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäß verdichtet. Dieses flüssige Ammoniak wird zur Vorsicht ein zweites Mal destillirt und dann mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure gesättigt. Der aus dieser Salmiaklösung durch Verdampfung in Bleipfannen (?) erhaltene Salmiak wird in Ziegelform gepreßt, in einer Trockenkammer getrocknet; enthält dann geringe Mengen schwefelsauren Ammoniaks und 8 bis 10 Proc. Wasser. Nochmals sublimirt liefert er ein ganz reines Product. 100 Kilogramm Steinkohlen liefern im Durchschnitt 10 Kilogramm Ammoniakwasser von 5 bis 8° B.

In den Gasfabriken wird das in den Condensatoren und Scrubbers verdichtete Ammoniakwasser, sowie die über dem Gaskalk aus den Waschtrommeln abgeschiedene Ammoniak haltende Flüssigkeit in der Weise behandelt, daß man dieselbe mit ein Drittel ihres Volumens gelöschtem Kalk gemischt, in einem mit Sicherheitsventil und Wasserstandsröhren versehenen Dampfkessel *A*, Fig. 44,

Fig. 44.



zum Kochen erhitzt und die sich entwickelnden, ammoniakhaltigen Dämpfe in die mit Theerwasser ebenfalls gefüllten Vorwärmer von Eisenblech *B*, deren zwei parallel nebeneinander stehen, von denen in der Zeichnung einer den anderen deckt, einleitet. Die hier befindliche Flüssigkeit nimmt zunächst die Dämpfe und Gase auf und giebt sie, gering erhitzt, durch das Abzugsrohr *b* nach dem Bleicylinder *C* ab, der mit Schwefelsäure von 10° B. gefüllt ist. In diesem verdichtet sich das Ammoniakgas und bildet, sobald die Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist, eine Lauge, die in Bleipfannen auf 21° B. concentrirt und dann in Holzbottichen zur Abscheidung des condensirten Theers hingestellt, sodann aber unter Auskrückung des sich abscheidenden Salzes eingedampft wird. Damit bei eintretendem Stillstand des einen oder anderen Apparates kein Zurücktritt der Schwefelsäure aus *C* nach *B* erfolge, mündet das Rohr *a* in ein weites, oberhalb offenes Sicherheitsrohr *c* ein, dessen Querschnitt in der Austrittsstelle in 1/9 natürlicher Größe über *B* gezeichnet ist, durch welches die äußere Luft durch die Flüssigkeit Zutritt erlangt. Der Schwimmer *d* im Bleigefäß zeigt die Zunahme der Flüssigkeit an. Das aus den Bleipfannen ausgekrückte Salz wird in Körben über den Abdampfpfannen abtropfen gelassen, sodann auf Eisenplatten aus-

gebreitet, die sich hinter der Pfannenfeuerung befinden, unter denen die nach dem Schornstein abziehenden Feuerungsgase circuliren.

Auf diesen Platten getrocknet erscheint das Salz auf der Oberfläche grau, auf dem Bruche fast weiß, verliert aber diese weiße Farbe, sobald es mit der frischen Bruchfläche der Luft einige Zeit preisgegeben wird; es riecht stark nach Kohlenwasserstoffen, welche die Ursache der durch Luftzutritt hervorgerufenen Schwärzung zu sein scheinen. Die in den Scrubbers der Gasfabriken durch Schwefelsäure verdichteten Ammoniakgase neutralisiren letztere nicht so vollständig, daß diese nicht noch zur Absorption des aus dem Dampfkessel entwickelten Ammoniaks verwendet werden könnte, und aus diesem Grunde wird dieselbe gewöhnlich der in den Bleiapparaten befindlichen Schwefelsäure beigemischt und dann als schwefelsaures Ammoniak verwerthet.

Das rohe schwefelsaure Ammoniak kann durch Kohle gereinigt und desinficirt werden; dies geschieht jedoch nicht in den Gasfabriken. Es dient sowohl zur Darstellung des Salmiaks wie des Salmiakgeistes, und wird gleichzeitig in den Alaunfabriken zur Darstellung des Ammoniakalauns verwendet.

Die Fabrikation des Salmiakgeistes.

Die im Vorhergehenden besprochenen Ammoniaksalze, besonders der Salmiak und das schwefelsaure Ammoniak, sind die Rohmaterialien zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit, des Salmiakgeistes, des Liquor ammonii caustici, dessen fabrikmäßige Erzeugung wohl von geringem Betracht erscheint, da die Verwendung des Salmiakgeistes, gegenüber den Ammoniaksalzen, eine untergeordnete genannt werden darf, die aber hier aus dem Grunde kurz besprochen werden soll, um das Capitel der Ammoniaksalze in geeigneter Weise zum Abschluß gelangen zu lassen.

Es kann hier nur davon die Rede sein, ein Verfahren zu beschreiben, welches einerseits die Darstellung des Salmiakgeistes im größten Maßstabe gestattet und die Fabrikanten gleichzeitig in Stand setzt, eine Ammoniakverdichtung in all den Fällen behufs der Salmiakgeistdarstellung herbeizuführen, wo bei technisch chemischen Operationen das Ammoniakgas in namhaften Mengen frei entweicht, wie dies bei der Darstellung des kohlensauren Ammoniaks zum Beispiel der Fall ist.

Die Darstellung des Salmiakgeistes im Kleinen ist eine rein pharmaceutische Operation und wird in den Lehrbüchern der praktischen Pharmacie in geeigneter Weise behandelt.

Sie basirt auf der Entwickelung des Ammoniakgases durch Zersetzung eines der beiden obengenannten Ammoniaksalze mittelst gelöschten Kalkes und auf der Verdichtung des ersteren durch Wasser.

Letzteres verdichtet bei mittlerer Temperatur das sechs- bis siebenhundertfache seines Volumens an Ammoniakgas, vermehrt dabei sein eigenes Volumen um mehr als die Hälfte und wird in Folge dessen specifisch leichter. Daraus geht hervor, daß wir in der Dichtigkeit des Salmiakgeistes einen Maßstab für seinen Ammoniakgehalt haben.

Wenn das Wasser bei + 15° C. das 600fache seines Volumens an Ammoniakgas absorbirt, so erlangt die Ammoniakflüssigkeit das specif. Gewicht von 0,824, dann haben 100 Gramm Wasser 45,615 Gramm Ammoniakgas (= 31,325 Proc.) aufgenommen. Eine in dieser Weise gesättigte Flüssigkeit würde aber, da sie diese Gasmenge nicht genügend gebunden erhalten könnte, sehr schnell schwächer und in Folge dessen geringwerthiger werden. Aus dem Grunde erscheint es vortheilhafter, eine geringhaltigere Flüssigkeit darzustellen, welche während ihrer Aufbewahrung in gut geschlossenen Gefäßen eine gleichmäßige Zusammensetzung behält und in welchen zumal das sich entwickelnde Gas auf die Gefäßwände keinen deren Haltbarkeit gefährdenden Druck ausübt.

Man bereitet sich gewöhnlich eine Flüssigkeit von 0,960 specif. Gewicht, welches einem Ammoniakgehalt von 9,875 Proc. entspricht.

Um einen Salmiakgeist von diesem Gehalte darzustellen, würden 100 Kilogramm Wasser die Anwendung von 21,49 Kilogramm reinen Kalkhydrats zur Zersetzung von 31,08 Kilogramm Salmiak oder 38,34 Kilogramm schwefelsauren Ammoniaks beanspruchen nach der Formel:

$$NH_4Cl + CaO.HO = CaCl + 2HO + NH_3.$$
$$NH_4O.SO_3 + CaO.HO = CaO.SO_3 + 2HO + NH_3.$$

Es würden sich dann bei Anwendung von Salmiak 32,24 Kilogramm wasserfreies Chlorcalcium, bei Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak 49,94 Kilogramm krystallisirten Gipses bilden.

In der Praxis wendet man gleiche Mengen gelöschten Kalkes und obiger Salze an, voraussetzend, daß der Kalk seinem Ueberschuß entsprechend verunreinigt sei, also im ersteren Falle 69 Proc., im letzteren 56 Proc. Kalkhydrat enthalte.

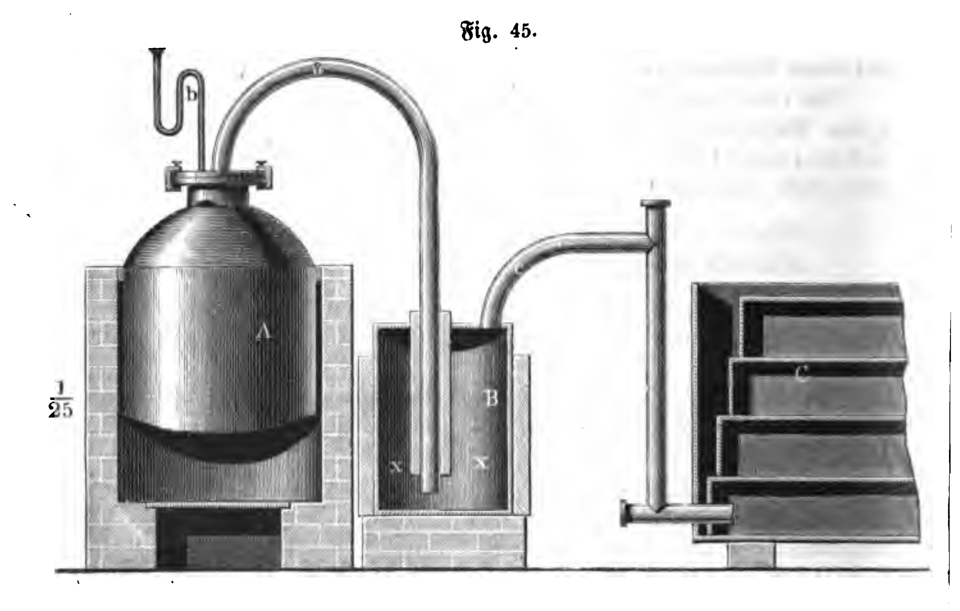
Eine Verunreinigung dieser Art ist allerdings sehr häufig und aus diesem Grunde, sowie darum, weil ein Ueberschuß von Kalk in keiner Weise störend, im Gegentheil nur fördernd auf die völlige Zersetzung der Ammoniaksalze wirken kann, bleibt ein solcher, selbstverständlich sobald die Entwickelungsgefäße ihn gestatten, mit Vortheil verbunden. Man wird daher am besten in der Weise arbeiten, daß man die dem zu verwendenden Ammoniaksalz entsprechend gleiche Menge gebrannten Kalkes abwiegt, dieselbe mit etwas erwärmtem Wasser, zur Beschleunigung des Verfahrens, löscht und dann mit einem Wasserüberschuß zu einem dünnen Kalkbrei anrührt. Diesen schüttet man in das Entwickelungsgefäß und fügt dann, nachdem er völlig erkaltet ist, das abgewogene Ammoniaksalz im gepulverten Zustande unter fleißigem Umrühren des Kalkbreies mit einem Eisenstabe bei.

Als Entwickelungsgefäß bedient man sich einer flaschenförmigen, gußeisernen Blase *A*, Fig. 44 (a. f. S.), welche bis an ihre obere Wölbung in einen Ofen eingemauert ist, in welchem sie 0,25 Meter über dem Roste aufsitzt. Ihren nach

oben auf 0,12 Meter verengten Hals bedeckt eine durch Oelkitt aufgedichtete und mittelst Zwangschrauben aufgedrückte Eisenplatte, durch deren mittlere Oeffnung ein gebogenes Eisenrohr das Gas nach dem Waschapparate *B* führt. Dieser ist ein in einen Holzkübel eingesetztes Blechgefäß, durch dessen weitere obere Oeffnung ein weites Rohr einmündet, durch welches das Gasrohr aus dem Entwickelungsapparate eintritt. Das weitere Rohr ist oberhalb offen und gestattet der äußeren Luft Zutritt zum inneren Raume des Apparates, sobald durch zu schnelle Verdichtung des sich entwickelnden Ammoniakgases oder durch zu schnelle Abkühlung ein luftverdünnter Raum über der Flüssigkeitsschicht erzeugt wird. Es ist dieser Blechcylinder nur so weit mit Wasser gefüllt, daß sowohl das weitere Sicherheitsrohr als auch das Entwickelungsrohr darunter stehen, da bei erhöhter Temperatur aus dem Apparate *A* ein nicht unbedeutendes Wasserquantum überdestillirt.

Nachdem nun der Kalkbrei mit den Ammoniaksalzen in die Blase eingetragen ist, dichtet man den Deckel fest auf, schraubt das gebogene Eisenrohr *a* mit seinem

Fig. 45.



Falze und den einzufügenden Schrauben fest, indem man dasselbe gleichzeitig in das weite Rohr des Waschgefäßes *B* einsenkt. Man giebt dann ein langsam gesteigertes Feuer unter *A*. An dem Quecksilbermanometer *b*, welches in den Deckel der Blase eingeschraubt ist, beobachtet man den Gang des Apparates, nachdem man noch zuvor das aus dem Waschgefäße tretende eiserne Leitungsrohr *c* mit dem Absorptionsapparate *C* in Verbindung gesetzt hat. Dieser in der Abhandlung über die Blutlaugensalzfabrikation auf nassem Wege besprochene, von Brunquell empfohlene Apparat ist auf Fig. 13 genauer verzeichnet und findet hier, wo es darauf ankommt, unter möglichst geringem Druck zu arbeiten, die beste Verwendung. Die Raumverhältnisse dieses Apparates müssen so getroffen

sein, daß er bei Verarbeitung von 20 Kilogramm schwefelsauren Ammoniaks 80 Liter Wasser fassen kann. Er wird nur zur Hälfte seiner Höhe mit Wasser gefüllt und am besten in einen Holzbottich eingesetzt, in welchem behufs möglichster Abkühlung, in der Weise wie bei der Darstellung des kohlensauren Ammoniaks angegeben, ein lebhafter Wasserwechsel stattfindet. Die Anwendung eines in dieser Weise construirten Apparates, so sehr auch die Beschaffungskosten desselben für den Augenblick zurückschrecken mögen, ist mit so bedeutenden praktischen Vortheilen verknüpft und die völlige Gefahrlosigkeit bei seiner Anwendung in solcher Weise garantirt, daß, soll die Ammoniakflüssigkeit den praktischen Anforderungen entsprechen und ihre Darstellung in größerem Maßstabe bewerkstelligt werden, nur unter den beschriebenen Verhältnissen stets gleichmäßige, günstige Resultate erzielt werden können.

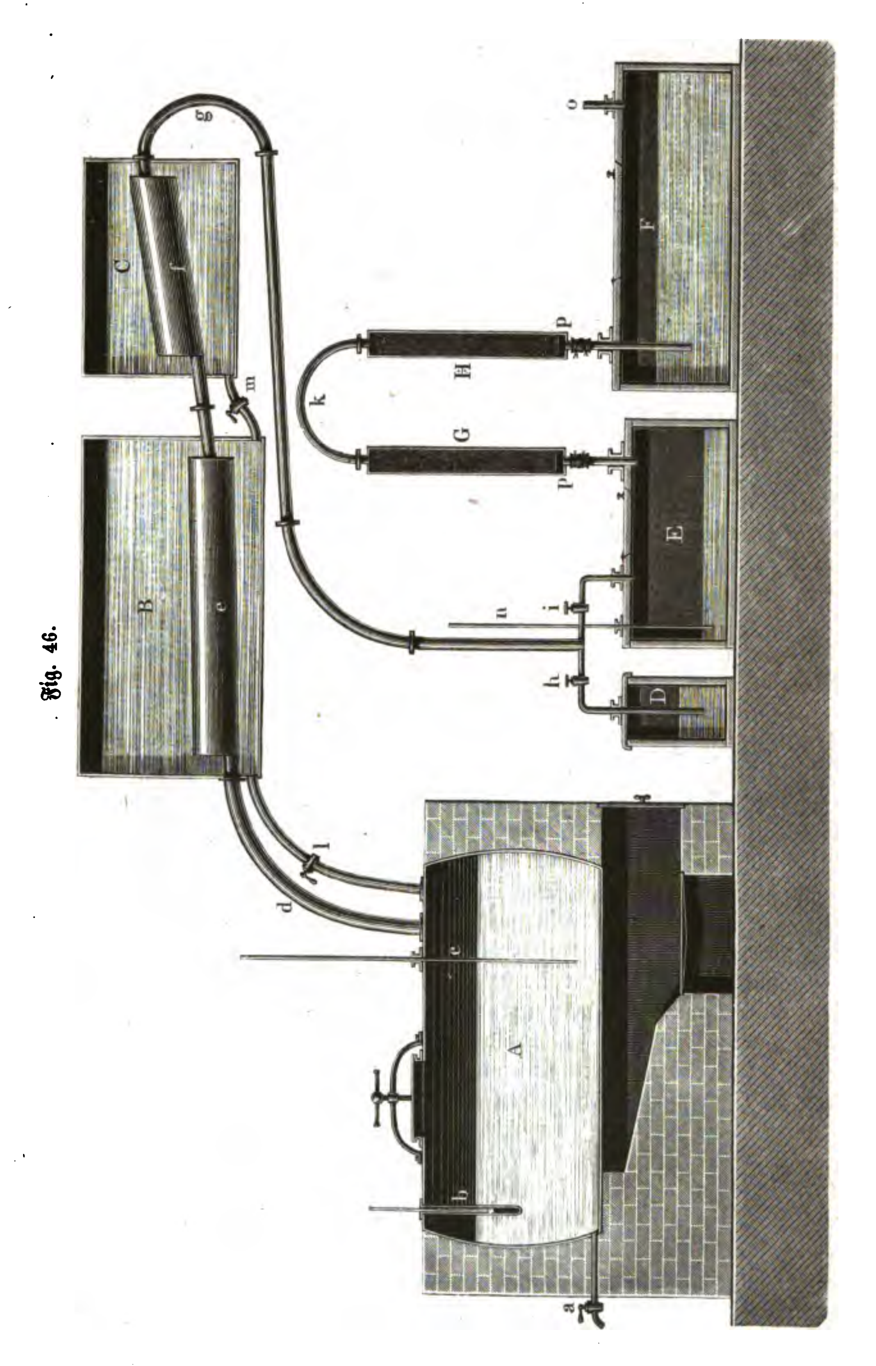
Die Operation der Ammoniakentwickelung ist als beendigt zu betrachten, sobald bei dunklem Rothglühen des Kesselbodens das Manometer den niedrigsten Standpunkt eingenommen hat. Das in dem Waschgefäße *B* befindliche Waschwasser kann zur Bereitung des Kalkbreies für spätere Operationen immer wieder Verwerthung finden und dadurch das absorbirte Ammoniakgas aus ersterem stets wieder gewonnen werden. Wurde zur Darstellung schwefelsaures Ammoniak verwendet, so ist der Rückstand, Gips, einer weiteren Verwerthung noch fähig. Er wird aus dem Kessel herausgeschlagen und aufgehoben. Bei Anwendung von Salmiak ist der Rückstand Chlorcalcium mit überschüssigem Kalk. Seine filtrirte Lösung liefert nach der Verdampfung ein bekanntes Austrocknungsmaterial feuchter Räume und feuchter Gase.

Der erhaltene Salmiakgeist wird bei genügender Abkühlung der absorbirenden Flüssigkeit während der Absorption kein größeres specifisches Gewicht als 0,960 besitzen und sich zu technischen Zwecken immer genügend rein zeigen.

Die in Fig. 44 dargestellte Destillation der Theerwasser zur Gewinnung des Ammoniaks als schwefelsaures Salz, wie solche in der Gasfabrik in Dresden besteht, eignet sich auch zur Darstellung eines für gewisse gewerbliche Branchen als genügend rein verwendbaren Salmiakgeistes, sobald man das Gefäß *C*, statt mit Schwefelsäure, mit reinem Wasser füllt und für genügende Abkühlung des letzteren während der Condensation des Ammoniakgases Sorge trägt.

Außer dieser findet zur Darstellung von Salmiakgeist aus ammoniakalischen Theerwassern auch der durch befreundete Hand uns bereitwilligst in der Zeichnung gebotene Apparat Fig. 46 (a. f. S.) Anwendung. Derselbe besteht aus dem Kessel *A*, durch directe Feuerung erhitzt, aus den Vorwärmern *B* und *C*, durch die Condensationsröhren *def* erwärmt, sowie aus den mit ersteren durch die Rohrleitung *g* verbundenen Absorptionsgefäßen *DEF*, von welchen beide letzteren durch die Gasfilter *GH* mit einander correspondiren. Die Gefäße *AB* sind durch das Rohr *l*, *BC* durch *m* mit einander so verbunden, daß die in letzteren beiden vorgewärmten Flüssigkeiten, nach Entfernung des Inhaltes von *A*, nach diesem übergeführt werden können, worauf die an den Verbindungsröhren *lm* befindlichen Hähne geschlossen, und *BC* mit kaltem Theerwasser aufgefüllt werden. Ist dies geschehen, so vermischt man den Inhalt des Kessels *A* mit einem Drittel seines Volumens gelöschten Kalk, füllt das Bleigefäß *D* mit Salzsäure,

Fig. 46.



die Gefäße *EF* mit reinem Wasser und setzt die Gasfilter *GH* auf letztere Beiden. Diese Filter sind zwei durch ein Bleirohr *k* mit einander verbundene Cylinder von Weißblech, welche mit einem durchlöcherten Boden *p* versehen und mit frisch ausgeglühter Holzkohle gefüllt sind, damit die aus dem Gefäße *E* austretenden Gase ihrer letzten empyreumatischen Beimengungen beraubt werden. Solcher Gasfilter werden 3 bis 4 Paare, behufs des schnellen Wechselns derselben, vorräthig gefüllt gehalten.

Nachdem Alles so weit vorbereitet, wird der Kessel *A* geheizt; das entweichende Gas tritt mit Wasserdämpfen gemischt aus dem Kessel durch *d* nach dem Condensationsrohre *e* und aus diesem nach *fg*, wodurch ein Antheil Wasserdampf verdichtet nach *A* zurückgeführt wird. Um die Temperatur der Flüssigkeit in letzterem zu messen, ist das Thermometer in eine mit Messingfeilspänen gefüllte Blechhülse *b* eingesenkt. Ist an dieser das Quecksilber auf + 75° R. (= 93,75° C.) gestiegen, so öffnet man den Hahn *h* und schließt den bis dahin offen gehaltenen Hahn *i*, so daß das aus *g* austretende Ammoniakgas in die in dem Bleigefäß *D* enthaltene Salzsäure einströmt. Man wechselt nun rasch die Gasfilter *G* und *H*, durch welche bis dahin das aus *A* kommende Gas gereinigt wurde, und ersetzt diese durch neugefüllte, schließt dann den Hahn *h* und läßt das Gas wiederum durch *i* nach *EGHF* treten. Das Wechseln der Gefäße *GH* geschieht wieder, sobald die Temperatur in *A* auf + 77° R., + 78,5° R. und + 80° R. gestiegen ist; man unterbricht die Operation, wenn die Temperatur in *A* + 82° R. erreicht hat; dann ist aus der Kalkflüssigkeit das Ammoniakgas vollständig entfernt; man läßt diese durch den Hahn *a* ablaufen und sodann den Inhalt der Vorwärmer *BC* nach *A* fließen, um diesen mit gelöschtem Kalk gemischt auf Ammoniak zu verarbeiten. Während der Inhalt des Kessels *A* sich allmälig auf + 82° R. erwärmt, steigt die Temperatur im Vorwärmer *B* auf + 68° R., in *C* auf 20 bis 25° R. Enthält das Gefäß *F* 150 Kilogramm Wasser, so erhält man daraus Salmiakgeist von 0,910 specif. Gewicht; bei 200 Kilogramm Wasser von 0,920 specif. Gewicht. Durch die gläsernen Sicherheitsröhren *cn* in *A* und *E* ist ein Zurücksteigen der Flüssigkeiten verhindert, wie eine constante Controle für die Größe des Gasdruckes geboten.

Tabelle für die specifischen Gewichte des Salmiakgeistes bei verschiedenem Procentgehalt nach Otto.

Specifisches Gewicht.	Ammoniak-procente.	Specifisches Gewicht.	Ammoniak-procente.
0,9783	5,0	0,9631	9,0
0,9764	5,5	0,9612	9,5
0,9745	6,0	0,9593	10,0
0,9726	6,5	0,9574	10,5
0,9707	7,0	0,9555	11,0
0,9688	7,5	0,9536	11,5
0,9669	8,0	0,9517	12,0
0,9650	8,5		

Anhang.

Nachweisung der bedeutenderen literarischen Hülfsquellen.

I. Theoretische Schriften über Blutlaugensalz und seine Verbindungen.

Berzelius, Untersuchung der blausauren Salze. Schweigger's Journal Bd. XXX, S. 1.
Liebig, Theorie der Bildung von blausaurem Kali. Annalen der Chemie Bd. XXXVIII, S. 20.
Runge, Entgegnung auf Liebig's Theorie. Poggendorff's Annalen Bd. LXVI, S. 95.
Delbrück, Ueber Cyan und Paracyan. Journ. f. prakt. Chemie Bd. XLI, S. 161.
Schulz, Ueber Doppelverbindungen des Blutlaugensalzes. Journ. f. prakt. Chemie Bd. LXVIII, S. 257.

II. Blutlaugensalzfabrikation aus thierischen Abfällen.

Gautier, Neues Verfahren blausaures Kali zu bereiten. Dingler's Journal Bd. XXIII, S. 542.
Desfosses, Fabrikation von Blutlaugensalz. Annales de chimie T. XXXVIII p. 158.
Gentele, Ueber Blutlaugensalzfabrikation. Dingler's Journal Bd. LXI, S. 289 und Bd. LXXVI, S. 352.
Stephens, Ueber Blutlaugensalzgewinnung. Dingler's Journ. Bd. LXXI, S. 226.
Swindells, Blausaures Kali und Natron. Dingler's Journ. Bd. LXXVIII, S. 160.
Praiffer, Blutlaugensalzfabrikation in Schottland. Dingler's Journ. Bd. LXXX, S. 398.
Delaunay, Ueber Blutlaugensalz. Repert. of patent inventions Vol. XVII, p. 219.
Jacquemins, Darstellung von blausaurem Kali. Dingler's Journ. Bd. LXXXVIII, S. 226.
Gentele, Ueber Blutlaugensalzfabrikation. Dingler's Journ. Bd. XCIV, S. 197.
Laming, Gewinnung von Blutlaugensalz. Dingler's Journal Bd. CII, S. 157.
Fleck, Die Blutlaugensalzfabrikation, beleuchtet vom technisch-chemischen Standpunkte. Polyt. Centralblatt 1852, S. 257 und 321.
Ueber Blutlaugensalzfabrikation. London Journal Juli 1852.
Reindel, Darstellung von Ferrocyankalium. Polyt. Centralblatt 1855, S. 699.
Bramwell, Verwendung von schwefelsaurem Kali statt Pottasche zur Blutlaugensalzfabrikation. Repert. of patent inventions 1855, S. 74. Dingler's Journ. Bd. CXXXV, S. 453.

Brunquell, Verbessertes Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation. Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiß in Preußen 1856, S. 30; Dingler's Journ. Bd. CXL, S. 374 und 452.
Habich, Bemerkungen über Brunquell's Methode. Dingler's Journ. Bd. CXL, S. 371.
Karmrodt, Untersuchungen und Erfahrungen über Blutlaugensalzfabrikation. Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiß in Preußen 1857, S. 153.
Nöllner, Ueber Blutlaugensalzfabrikation. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CVII, S. 8.
Hoffmann, Ueber Blutlaugensalz. Chemisches Centralblatt 1858, S. 934.
Gräger, Blutlaugensalzfabrikation. Polyt. Centralhalle 1858, S. 25, 33, 49.

III. Apparate zur Blutlaugensalzfabrikation.

Payen, Bourlier und Pluvinet, Apparat zur Verkohlung thierischer Substanzen. Brevets d'invent. T. 14, p. 88.
Neumann, Ofen zur Darstellung von blausaurem Kali. Repert. of patent invent. Vol. VIII, p. 283.
Young, Apparat zur Darstellung von blausaurem Kali. Dingler's Journal Bd. XCI, S. 378.
Watson, Apparat zur Blutlaugensalzgewinnung. Dingler's Journ. Bd. CXXXI, S. 48.

IV. Blutlaugensalzgewinnung ohne Anwendung thierischer Abfälle.

Zinken, Erzeugung des Blutlaugensalzes in Hohöfen. Poggendorff's Annalen Bd. LV, S. 89.
Newton, Cyankalium und Blutlaugensalz aus dem Stickstoff der Atmosphäre. London Journal 1845, p. 380; Dingler's Journal Bd. XCV, S. 293.
Laming, Blutlaugensalz durch Behandlung der Schmelzen mit Ammoniak. Dingler's Journal Bd. CII, S. 157.
Bramwell, Apparate und Oefen zur Blutlaugensalzfabrikation aus atmosphärischer Luft. Dingler's Journal Bd. CIV, S. 446.
Possoz und Bobierre, Darstellung von Blutlaugensalz aus der Atmosphäre. Dingler's Journ. Bd. CVII, S. 444.
Rieken, Erzeugung von Cyan aus dem Stickstoff der Luft. Dingler's Journal Bd. CXXI, S. 286.
Armengaud, Blutlaugensalzfabrikation aus dem Stickstoff der Atmosphäre. Dingler's Journal Bd. CXXIX, S. 111.
Langlois, Cyanbildung aus atmosphärischem Stickstoff. Annales de Chimie et de Physik 1858, p. 326.

V. Ueber rothes Blutlaugensalz.

Smee, Ueber Eisencyanidkalium. Philosophical magazin Vol. XVII, p. 193.
Zimmermann, Darstellung des rothen Blutlaugensalzes. Dingler's Journal Bd. CXXVII, S. 211.
Possoz, Darstellung von rothem Blutlaugensalz. Dingler's Journ. Bd. CXXXIV, S. 78.
Schönbein, Darstellung aus gelbem Blutlaugensalz und Wismuthhyperoxyd. Polyt. Centralblatt 1857, S. 1386.
Derselbe, Darstellung aus gelbem Blutlaugensalz und Bleihyperoxyd. Dingler's Journal Bd. CLI, S. 430.

VI. Ueber Cyankalium.

Liebig, Darstellung des Cyankaliums. Annalen der Chemie Bd. XLI, S. 285.
Clemm, Darstellung von Cyankalium. Dingler's Journal Bd. CVI, S. 33.
Wagner, Wohlfeile Bereitung des Cyankaliums zu technischen Zwecken. Dingler's Journ. Bd. CXXIV, S. 446.
Wittstein, Erfahrungen über die Cyankaliumgewinnung nach Liebig's Methode. Dingler's Journal Bd. CIL, S. 157.
Fordos und Gélis, Untersuchungen über Cyankaliumbereitung. Journal de pharmacie, T. XXXII, p. 106.

VII. Werthbestimmungen der Cyanalkalien.

Fordos und Gélis, Werthbestimmung des Cyankaliums. Dingler's Journal Bd. CXXIX, S. 46.
de Haen, Maßanalytische Bestimmungen des Ferrocyans und Ferridcyans. Annalen der Chemie Bd. XC, S. 160.
Leusser, Maßanalytische Bestimmungen des Ferridcyans. Annalen der Chemie Bd. XCI, S. 340.

VIII. Ueber Berlinerblau.

Fabrikation des Berlinerblaues in China, Annales de l'industr. T. XIV, p. 105.
Hollunder, Bemerkungen über Berlinerblaufabrikation. Dingler's Journal Bd. XXIV, S. 180.
Wach, Einwirkung des Berlinerblaues auf Stärke. Schweigger's Jahrbücher Bd. XXI, S. 444.
Robiquet, Ueber Berlinerblaudarstellung. Dingl. Journal Bd. XXXVI, S. 317.
Gay Lussac, Ueber das Berlinerblau. Annales de chimie T. XLVI, p. 73.
Liebig, Ueber Berlinerblau. Erdmann's Journal Bd. XIII, S. 167.
Berzelius, Ueber Berlinerblau. Poggendorff's Annalen Bd. XXV, S. 385.
Altword, Berlinerblau-Fabrikation. Dingler's Journ. Bd. LX, S. 209.
Gentele, » » » » Bd. LXI, S. 452.
Spence, » » » » Bd. LXVII, S. 206.
Stephens, » » » » Bd. LXXI, S. 228.
Thompson, » » » » Bd. LXXIII, S. 281.
Jacquemins, » » Annales de chimie T. VII, p. 295.
Pelouse, Neue Art Berlinerblau. Poggendorff's Annalen Bd. XLVIII, S. 222.
Williams, Ueber einige Cyanverbindungen des Eisens. Annalen der Chemie Bd. LVII, S. 225.
Warington, Ueber Turnbullsblau. Dingler's Journal Bd. CXI, S. 211.
Reade, Ueber auflösliches Berlinerblau. Dingler's Journal Bd. CXXII, S. 399.
Stein, Ueber Reade's Verfahren. Supplem. zu Prechtl's Encyklopädie I, S. 392.
Gräger, Ueber dasselbe Verfahren. Polyt. Notizblatt 1858, S. 184.
Habich, Ueber Berlinerblaufabrikation. Dingler's Journ. Bd. CXXXVIII, S. 295.
Krafft, Berlinerblau aus Gaskalk. Brévet's d'invention T. XVII, p. 159.
Tschelnitz, Farbenchemie. Wien 1857.

IX. Ueber Fabrikation der Ammoniaksalze.

Fabrikmäßige Bereitung des Salmiaks in England. Dingler's Journ. Bd. XI, S. 329.
Die Salmiakfabrik zu Hall in Tirol. Jahrbuch der prakt. Chemie Bd. VII, S. 61.
Gehlen, Ueber Salmiakfabrikation. Baierisches Kunst- und Gewerbeblatt 1826, S. 271.
Jèromel, Allgemein anwendbare Bereitung der Ammoniaksalze. Dingler's Journ. Bd. XIV, S. 356.
Apparat zur Bereitung des kohlensauren Ammoniaks. Dingler's Journal Bd. XVI, S. 87.
Siemens, Fabrikation ammoniakalischer Producte. Erdmann's Journal Bd. V, S. 409.
Kreßler, Kohlensaures Ammoniak aus Hirschhornsalz. Schweigger's Jahrbuch Bd. IV, S. 367.
Midglay und Kian, Salmiakbereitung. Dingler's Journal Bd. LXIX, S 357.
Watson, Ammoniakflüssigkeit und Salze darzustellen. Dingler's Journ. Bd. LXXIV, S. 430 und Bd. XCIV, S. 35.
Waterton, Salmiakfabrikation. Dingler's Journal Bd. LXXX, S. 385.
v. Bünau, Salmiakfabrikation in Nußdorf. Sächsisches Gewerbeblatt 1842, S. 100.
Philipp, Salmiakfabrikation. London Journal Vol. XXII, S. 364.
Ward, Ueber Salmiakfabrikation. London Journal Vol. XLIII, S. 95.
Laming, Bereitung von kohlensaurem Ammoniak. Dingler's Journal Bd. XCIII, S. 60.
Young, Ammoniaksalze aus Guano. Dingler's Journal Bd. LXXXIX, S. 448.
Midglay und Kian, Gewinnung von Ammoniaksalzen aus dem Theerwasser der Gasfabriken. London Journal Vol. XVIII, S. 30.
Newton, Zur Bereitung von Ammoniak. London Journal Vol. XXII, S. 217.
Turner, Ammoniaksalze aus Guano. Dingler's Journal Bd. XCVIII, S. 164.
Crane und Jullion, Darstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen aus den Elementen. Repert. of patent invent. Vol. XII, p. 172.
Mohr, Darstellung von Salmiakgeist. Dingler's Journal Bd. CXXII, S. 365.
Pettitt, Schwefelsaures Ammoniak aus Fischabfällen. Dingler's Journal Bd. CXXIX, S. 159.
Gentele, Salmiak als Nebenproduct bei der Phosphorfabrikation. Dingl. Journal Bd. XCLIV, S. 193.
Peter Spence, Ammoniak aus Theerwasser, Repertory of patent inventions. Juli 1851.
Kuhlmann, Salmiak aus den Verbrennungsgasen der Steinkohlen. Polyt. Centralblatt 1857, S. 393.
Wagner, Ammoniaksalze aus den Steinkohlengasen. Jahresbericht der chemischen Technologie 1856 und 1857.
Kuenzi, Ammoniaksalze aus den Coaksofengasen. Genie industriel 1858, p. 139.
Schilling, Ammoniaksalze aus Leuchtgas. Dingler's Journ. Bd. XCLVIII, S. 60.
Laming, Repert. of patent invention 1857, p. 325.
Sugdon und Marriot, Repert. of patent invention 1857, p. 469.

X. Ueber Phosphorfabrikation.

Wöhler, Neue Methode, Phosphor darzustellen. Poggendorff's Annalen Bd. XVII, S. 178.
Leykauf, Verbesserte Methode der Phosphordarstellung. Journal für prakt. Chemie Bd. XXI, S. 317.
Seubert, Phosphorformmaschine. Dingler's Journal Bd. XCIII, S. 22.
Payen, Fabrikation des Phosphors. Dingler's Journal Bd. CXV, S. 45.

Donovan, Darstellung des Phosphors. Dingler's Journal Bd. CXXIII, S. 36.
Cari Montrand, Phosphorgewinnung durch Salzsäuregas und Kohle. Comptes rendus Mai 1854, p. 864.
Fleck, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation. Leipzig 1855.
Gentele, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation. Dingler's Journal Bd. XCLIV, S. 190.

XI. Ueber amorphen Phosphor.

Schrötter, Die allotropischen Zustände des Phosphors. Poggendorff's Annalen Bd. LXXXI, S. 276 und 299.
Albright, Darstellung des amorphen Phosphors. Dingler's Journal Bd. CXXIV, S. 271.
Nickles, Reinigung des amorphen Phosphors. Journal de pharmacie T. XXIX, p. 334; Dingler's Journal Bd. CXL, S. 229.
Personne, Oxydation des amorphen Phosphors. Comptes rendus T. XLV, p. 113.

XII. Ueber Leimfabrikation.

A. Lederleim und Fischleim.

Du Hamel, Die Kunst des Leimsiedens. Descriptions des arts T. VIII.
Leuchs, Anweisung zur Bereitung des Tischlerleims. Nürnberg 1828.
Arnold, Die Bereitung des Leimes. Quedlinburg 1826.
Ueber wasserdichten Leim. Baierisches Kunst- und Gewerbeblatt 1823, S. 324.
Bertout, Englischer Leim. Annal. d'industr. T. XII, p. 213.
Ueber Leimfabrikation. Journal of the Franklin Vol. I, p. 302.
Goubely, Verfahren aus Karpfenschuppen Leim zu fertigen. Brevets d'invent. T. XII, p. 268.
Leim wasserdicht zu machen. Dingler's Journal Bd. XV, S. 204.
Dupasquier, Leim aus Fischschuppen. Brevets d'invent. T. X, p. 189.
Couper, Patent auf Leimsieden. Journal of the Franklin Vol. VI, p. 87,
Coulier, Neues Verfahren, Leim zu bereiten. Dingler's Journ. Bd. XLIII, S. 302.
Goubely, Leim aus Fischschuppen. Dingler's Journal Bd. L, S. 107.
Levol, Leim aus Hautabfällen. Dingler's Journal Bd. LI, S. 155.
Devouls, Vorrichtung, den Leim in dünne Tafeln zu schneiden. Brevets d'invent. T. XXIII, p. 325.
Nelson, Leim aus Gerbereiabfällen. Dingler's Journal Bd. LXXVII, S. 60.
Karmarsch, Ueber die bindende Kraft des Leimes. Mittheilungen des Hannoverschen Gewerbevereins 1839, S. 434.
Salzer, Fabrikation des Leimes in ihrem ganzen Umfange. Heilbronn 1842.
Dordoy, Ueber Leimfabrikation. Dingler's Journal Bd. LXXXIII, S. 284.
Ruthay, Ueber Leimfabrikation. Dingler's Journal Bd. LXXXIII, S. 284.
Schattenmann, Ueber Leimfabrikation. Dingler's Journal Bd. XCVI, S. 115.
Roper, Verbesserungen in der Leimfabrikation. Dingler's Journal Bd. XCIX, S. 159.
Dongall, Darstellung von Leim. Dingler's Journal Bd. CVI, S. 159.
Swinborn, Ueber Leim. Dingler's Journal Bd. CXI, S. 313.
Bellier, Leim aus thierischen Abfällen. Polyt. Centralblatt 1852, S. 1357.
Gräger, Untersuchung von Leimsorten. Polyt. Centralblatt 1852, S. 1471.
Faißt, Untersuchung von Leimsorten. Polyt. Centralblatt 1853, S. 1211.
Wieck, Ueber die im französischen Handel vorkommenden Leimsorten. Deutsche Gewerbezeitung 1855, S. 164.

Dumoulin, Flüssiger Leim. Compt. rend. T. XXXV, p. 444; Dingler's Journ. Bd. CXXVI, S. 122.

Fehling, Untersuchungen über flüssigen Leim und dessen Darstellung. Dingler's Journal Bd. CXXXVI, S. 149.

Hylten-Cavallius, Ueber das Verhalten des Leimes. Polyt. Centralblatt 1854.

Zach und Lipowsky, Bereitung von Gelatinefolien. Dingl. Journal Bd. CXXXVII, S. 156.

Dobell, Anwendung der Gelatinefolien. Dingler's Journ. Bd. CXXXVII, S. 160.

Ueber Anwendung des flüssigen Leimes. Polyt. Centralblatt 1857, S. 77.

Rich, Darstellung von Leim aus Lederabschnitzeln. Polyt. Centralblatt 1856, S. 1279.

Stenhouse, Darstellung von Leim aus einigen Arten Leder. Polyt. Centralblatt 1858, S. 129.

Tucker, Verbesserungen in der Abdampfung und Trocknung des Leimes. Polyt. Centralblatt 1858, S. 66.

Lallement, Darstellung von elastischem und nicht faulendem Leim. Dingler's Journal Bd. XCLIII, S. 380.

Mayall, Ueber künstliches Elfenbein. Polyt. Centralblatt 1857, S. 765.

Rudel, Darstellung des Leimes aus Leimleder. Centralblatt für deutsche Papierfabrikation 1858, S. 90.

Ruthay, Leimgewinnung ohne Sieden aus Hautabfällen. Dingler's Journ. Bd. CL, S. 320.

Schinz, Ueber das Trocknen des Leimes. Die Wärmemeßkunst. Stuttgart 1858, S. 440.

Weidenbusch, Ueber die Ermittelung des Leimwerthes. Dingler's Journ. Bd. CLII, S. 204.

Jenning, Darstellung von Fischleim. Polyt. Centralblatt 1859, S. 1762.

Rohart, Surrogate für Hausenblase. Technologiste 1859, S. 329.

B. Knochenleim.

D'Arcet, Gallerte aus Knochen zu ziehen. Jahrbuch des k. k. polyt. Instituts in Wien 1824, S. 193.

Derselbe, Verschiedene Anwendung der Knochengallerte. Dingler's Journal Bd. XIV S. 255.

Yardley, Knochenleim mittelst Dampf zu bereiten. Dingler's Journ. Bd. X, S. 48.

Verschiedene Methoden, Knochenleim zu bereiten. Jahrbuch des k. k. polyt. Instituts in Wien 1824, S. 190.

Armaden, Verbesserung in der Leimsiederei aus Knochen. Handelsztg. 1828, S. 473.

Kersten, Zusammenstellung von D'Arcet's Untersuchungen über Knochengallerte. Erdmann's Journal Bd. XIII, S. 64.

Golofret und Bosse, Ueber Knochenleim. Brevets d'invent. T. XXIV, p. 35.

Legrand, Apparate, um Knochenleim mit Dampf zu bereiten. Brevets d'invent. T. XXXI, p. 141.

Gentele, Ueber Knochenleimgewinnung bei der Phosphorfabrikation. Dingler's Journal Bd. XCLIV, S. 190.

Fleck, Knochenleimgewinnung bei der Phosphorfabrikation. Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation. Leipzig 1855, S. 56.

Mohr, Dr. F., Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Nach eigenen Versuchen und systematisch dargestellt. Für Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten und angehängten Berechnungstabellen. In 2 Abtheilungen. gr. 8. Sat. Velinpap. geh. Preis 4 Thlr.

Otto-Graham's ausführliches Lehrbuch der Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. 4 Bände. Erster Band: Physikalisches, Allgemeines und Theoretisches der Chemie, von den Professoren Buff, Kopp und Zamminer in Giessen; zweiter Band (in drei Abtheilungen): Anorganische Chemie, von Prof. Otto in Braunschweig; dritter und vierter Band: Organische Chemie, von Prof. Kolbe in Marburg. In Lieferungen. Erschienen ist: Bd I. complet (in 9 Liefrgn); Bd. II. complet (in 26 Lieferungen); Bd. III. complet (in 11 Liefrgn.); Bd. IV., Liefrg. 1—4. Preis jeder Liefrg. 15 Sgr.

Otto, Prof. Dr. Fr. Jul., Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. Die Bierbrauerei und Branntweinbrennerei, die Sprit-, Hefe-, Liqueur-, Essig-, Senf-, Stärke-, Stärkezucker- und Runkelrübenzuckerfabrikation, die Cider- oder Obstmostbereitung, die Kalk-, Gyps- und Ziegelbrennerei, Potaschesiederei, Oelraffinerie, Butter- und Käsebereitung, das Brotbacken und Seifesieden umfassend. Zum Gebrauche bei Vorträgen über die landwirthschaftlichen Gewerbe und zum Selbstunterrichte für Landwirthe, Fabrikanten, Architekten und Ingenieure. Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit zahlreichen neu gestochenen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Zwei Bände in 4 Lieferungen. Preis jeder Lieferung 1 Thlr. 10 Sgr.

Rose, Prof. Heinrich, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zwei Bände. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erster Band: die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Preis 4 Thlr.

Zweiter Band: die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Preis 4 Thlr. 20 Sgr.

Schödler, Dr. Fr., Das Buch der Natur, die Lehren der Physik, Astronomie, Chemie, Mineralogie, Geologie, Botanik, Physiologie und Zoologie umfassend. Allen Freunden der Naturwissenschaft, insbesondere den Gymnasien, Real- und höheren Bürgerschulen gewidmet. Elfte wesentlich vermehrte und verbesserte Auflage. Mit circa 800 in den Text eingedruckten Holzschnitten, Sternkarten, Mondkarte und einer geognostischen Tafel in Farbendruck. In zwei Theilen. Gross Median. Fein Velinpap. geh.

Erster Theil: Physik, physikalische Geographie, Astronomie und Chemie. Preis 1 Thlr.

Zweiter Theil: Mineralogie, Geognosie, Geologie, Botanik, Physiologie und Zoologie. — Erste Lieferung: Mineralogie, Geognosie und Geologie. Preis 10 Sgr.

Stöckhardt, Dr. J. A., Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbtreibende etc. Zwölfte, verbesserte Auflage. Mit 286 neu gestochenen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. Elegant gebunden: Preis 2 Thlr. 10 Sgr.

Vorträge, wissenschaftliche, gehalten zu München im Winter 1858 von Th. Bischoff, J. C. Bluntschli, F. Bodenstedt, M. Carriere, P. Heyse, Ph. Jolly, F. Knapp, Fr. v. Kobell, J. v. Liebig, F. Löher, M. Pettenkofer, W. H. Riehl, L. Seidel, H. v. Sybel, O. v. Voeldern-dorff, B. Windscheid. Herausgegeben von J. v. Liebig. gr. 8. Satin. Velinpap. geh. Preis 3 Thlr.




YC 1375
Fleck
10961
Digitized by Google

